MAURÍCIO ISOLDI

**CONSTRUÇÃO DE UMA TOCHA INDUTIVA PARA OBTENÇÃO DE
PLASMA TÉRMICO À PRESSÃO ATMOSFÉRICA**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para a obtenção do título de
Mestre em Ciências.

São Paulo

2013

MAURÍCIO ISOLDI

**CONSTRUÇÃO DE UMA TOCHA INDUTIVA PARA OBTENÇÃO DE
PLASMA TÉRMICO À PRESSÃO ATMOSFÉRICA**

**Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para a obtenção do título de
Mestre em Ciências.**

**Área de Concentração:
Microeletrônica**

**Orientador:
Professor Livre-Docente
Dr. Ronaldo Domingues Mansano**

**São Paulo
2013**

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, de janeiro de 2013.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Isoldi, Maurício

Construção de uma tocha indutiva para obtenção de plasma térmico à pressão atmosférica / M. Isoldi. -- ed.rev. -- São Paulo, 2013.

132 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1. Plasma (Microeletrônica) 2. Espectrometria I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II. t.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. L.D. Ronaldo Domingues Mansano, pela oportunidade e orientação.

Ao Prof. Dr. Edson Moriyoshi Ozono pela gigantesca amizade e paciência ao longo desse trabalho.

Ao Dr. Leonid F. Ruchko por conselhos extremamente valiosos.

Ao Prof. Dr. Ricardo Magnus Osório Galvão, pela oportunidade e confiança.

Ao Prof. Dr. Álvaro Vanucci, pela gentileza de ter me encaminhado ao grupo do Prof. Dr. Galvão.

À Prof. Dra. Maria Lúcia Pereira da Silva, por ser grande incentivadora desse projeto.

Ao Prof. Dr. José Helder Facundo Severo, pelas importantes discussões em espectrometria.

A todos que contribuíram direta e indiretamente para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

À minha esposa, Kathrine

**Por toda solidariedade, espírito de luta, e dos momentos difíceis
que tivemos de apertar muito o cinto.**

**A todos os professores, principalmente àqueles que
acompanharam meus passos desde à infância até minha formação,
pois sem eles eu não seria absolutamente nada!**

DEDICATÓRIA

Aos meus pais,

Durval Luiz Isoldi, pela paciência, exemplo de ética e coragem

e

Ignez Canela Isoldi (*in memoriam*)

Pelo dinamismo, e grande incentivadora da vida acadêmica.

RESUMO

Espectrometria de emissão óptica, utilizando plasmas acoplados indutivamente, torna-se uma ferramenta indispensável para análises de elementos químicos. Neste trabalho é descrita a construção detalhada de um oscilador de rádio frequência para obtenção de uma tocha de plasma indutivo. O projeto é estruturado a partir da elaboração da fonte retificadora, da malha de acoplamento, até a construção da tocha, além de análises com amostras líquidas e sólidas. Pelo fato de a tocha de plasma indutivo ser mais estável do que outros métodos de atomização, como laser ou chama, a torna uma escolha atraente para métodos analíticos, em vasta gama de aplicações. Os resultados do desempenho elétrico do oscilador de rádio frequência foram alcançados, embora as perdas sejam eminentes, foi obtida uma tensão na malha de acoplamento de 620 volts, potência na tocha de 1400 watts, e frequência do oscilador, com valor estável de 13,56 mega-hertz. Os resultados das análises também foi outro ponto de destaque, uma vez que, foi possível detectar através de um espectrômetro óptico, todos os elementos contidos numa solução de aço inox, tais como: silício, fósforo, manganês, molibdênio, cromo, níquel e cobre, embora os resultados quantitativos ainda necessitem de alguns ajustes. Com relação à análise de amostras sólidas, onde foram utilizados eletrodos consumíveis de alumínio e cobre, o resultado foi muito promissor, graças ao projeto da tocha que permite modificações em sua estrutura; os eletrodos consumíveis também foram analisados com as técnicas de difração de raio-x e microanálise por feixe de elétrons para confirmação dos resultados.

Palavras-chave: Tocha de plasma, Plasma térmico, Oscilador de rádio frequência, Malha de acoplamento, *ICP-AES*.

ABSTRACT

Optical emission spectrometry using inductively coupled plasma becomes an indispensable tool for analysis of chemical elements. This work describes the detailed construction of a radio frequency oscillator for obtaining an inductive plasma torch. The project is structured from the elaboration of the source rectifier, matching network, until the construction of the torch, and analyzes with liquid and solid samples. Because the inductive plasma torch to be more stable than other atomization methods such as laser or flame, becomes an attractive choice for analytical methods in wide range of applications. The results of the electrical performance of the radio frequency oscillator been achieved, although losses are distinguished was obtained at a voltage matching network 620 volts, the torch power of 1400 watts, and oscillator frequency, with a steady value of 13.56 mega-hertz. The results of analyzes was also another important point, since it was possible to detect through an optical spectrometer, all elements contained in a solution of stainless steel, such as silicon, phosphorus, manganese, molybdenum, chromium, nickel and copper, although the quantitative results still need some tweaking. Regarding the analysis of solid samples, which were consumable electrodes of aluminum and copper, the result was very promising, due to the torch project that allows modifications in its structure; consumable electrodes were also analyzed through the techniques x-ray diffraction and microanalysis by electron beam, to confirm the results.

Keywords: Plasma torch, Thermal plasma, RF oscillator, Matching network, ICP-AES.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Variação da temperatura em função da pressão (ROTH, 1995).	24
Figura 2.2 – Influência da frequência de elétrons e íons em plasma frio	25
Figura 2.3 – Representação esquemática de um guia de ondas (ROTH, 1995).....	29
Figura 2.4 – Representação esquemática de reator de placas paralelas (ROTH, 1995).....	30
Figura 2.5 – Diagrama esquemático de um acoplamento indutivo (ROTH, 1995). ...	31
Figura 2.6 – Esboço de uma fonte RF utilizada na tocha de plasma indutivo	32
Figura 2.7 – Densidade em função da frequência (ROTH, 1995).	33
Figura 2.8 – Corte de uma tocha de plasma indutivo (ROTH, 1995).	34
Figura 2.9 – Esboço das perdas de energia numa fonte (ROTH, 1995).	38
Figura 2.10 – Emissão do fóton quando há decaimento de elétrons (RUAS, 2001). 40	
Figura 2.11 – Posição de observação.	42
Figura 2.12 – Parâmetro da linha espectral (LAJUNEN, 1992).	43
Figura 3.1 – Diagrama de blocos de um circuito oscilador (KORNEFF, 1969).....	46
Figura 3.2 – Circuito oscilador utilizado para geração de RF (OZONO, et al., 2007).	47
Figura 3.3 – Circuito retificador com as configurações delta Δ e estrela Y	49
(OZONO, et al., 2007).....	49
Figura 3.4 – Transformador principal utilizado para alimentar a placa da válvula.	50
Figuras 3.5 a e b – Plataforma utilizada na fonte retificadora.	51
Figura 3.6 – Auto-transformador trifásico de 15 kVA.	52
Figura 3.7 – Transformadores utilizados no filamento.	53
Figura 3.8 – Esquema eletrônico de controle do bando de resistores.	54
Figura 3.9 – Circuitos integrados HC4541 e CD4017 que controlam o chaveamento das bobinas dos relês.	55
Figura 3.10 – Detalhe da placa com circuitos integrados.	56
Figura 3.11 – Sistema de filtros passa-baixa do filamento.....	56
Figura 3.12 – Filtro Indutor-capacitor adaptado na entrada do oscilador.	57
Figura 3.13 – Circuito tanque: indutor – capacitor.	58
Figura 3.14 – Detalhe do capacitor variável.	59
Figura 3.15 – Detalhe do capacitor variável inserido no circuito.	59
Figura 3.16 – Montagem do circuito oscilador - <i>micro-cap 7.0</i>	61
Figura 3.17 – Resposta do transiente gerado pelo simulador.	62
Figura 3.18 – Sistema de refrigeração da válvula.	63
Figura 3.19 – Detalhe do sistema de segurança, “escotilha”.	63
Figura 3.20 – Componentes de uma tocha indutiva (OZONO, et al., 2007).....	64
Figura 3.21 – Tocha montada sobre uma estrutura de PVC (OZONO, et al., 2007). 64	
Figura 3.22 – Tubo de quartzo e a bobina com três espiras.	65
Figura 3.23 – Sistema de refrigeração da bobina.	66
Figura 3.24 – Circuito de comando da bobina de tesla.....	67
Figura 3.25 – Blindagem completa com chapas de alumínio.....	68
Figura 3.26 – Vista do gabinete principal (OZONO, et al., 2007).	69
Figura 3.27 – Vista lateral do gabinete (OZONO, et al., 2007).	70
Figura 3.28 – Vista do conjunto montado (OZONO, et al., 2007).	70
Figura 3.29 – Espectrômetro utilizado.	71

Figura 3.30 – Diagrama interno do espectrômetro (Ocean Optics, 2012).....	72
Figura 4.1 – Comparação das tensões RMS, na tocha, casador e fonte retificadora, conforme dados da tabela 4.1.....	76
Figura 4.2 – Comparação das tensões RMS, na tocha, casador e fonte retificadora, conforme dados da tabela 4.2.....	77
Figura 4.3 – Sinal estável, observado através do osciloscópio.....	78
Figura 4.4 – Sinal estável, obtido através do osciloscópio.	79
Figura 4.5 – Descontinuidade no sinal, observado através do osciloscópio.	79
Figura 4.6 – Tocha em funcionamento.	80
Figura 4.7 – Comparação das tensões pico a pico da tocha com e sem plasma.....	81
Figura 4.8 – Monitor de corrente <i>Pearson</i> , utilizado na medição de corrente.	82
Figura 4.9 – Tocha sem plasma – auto-transformador 100 V, potência 2380 W.....	83
Figura 4.10 – Detalhe da figura 4.9, defasagem para um período de 11ns.	84
Figura 4.11 – Tocha com plasma – auto-transformador 100V, potência 2230W.	84
Figura 4.12 – Detalhe da figura 4.11, defasagem para um período de 10ns.	85
Figura 4.13 – Auto-Transformado 80 V, Tocha sem plasma, potência: 928 W.	87
Figura 4.14 – Auto-Transformado 100 V, Tocha sem plasma, potência: 1417 W.	88
Figura 4.15 – Auto-Transformado 100 V, Tocha com plasma, potência: 1165 W.....	88
Figura 4.16 – Auto-Transformado 120 V, Tocha sem plasma, potência: 1407 W.	89
Figura 4.17 – Auto-Transformado 120 V, Tocha com plasma, potência: 1131 W.....	89
Figura 4.18 – Auto-Transformado 140 V, Tocha sem plasma, potência: 1385 W.	90
Figura 4.19 – Auto-Transformado 140 V, Tocha com plasma, potência: 1305 W.	90
Figuras 4.20 a e b – Influência da potência.....	91
Figura 4.21 – Esboço de um <i>ICP – AES</i>	92
Figura 4.22 – Detalhe da figura 4.21.	92
Figura 4.23 – Espectro gerado por lâmpada de mercúrio.....	93
Figura 4.24 – Procedimento utilizado pelo software <i>Origin 8</i>	94
Figura 4.25 – Seleção e ampliação de um pico.....	94
Figura 4.26 – Espectro do argônio.	97
Figura 4.27 – Detalhe da figura 4.26, ampliação dos picos.	98
Figura 4.28 – Detalhe da figura 4.27.	99
Figura 4.29 – Detalhe da figura 4.28.	99
Figura 4.30 – Detalhe da figura 4.29.	100
Figura 4.31 – Espectro do Argônio, comparado conforme referência (NIST, 2010).	101
Figura 4.32 – Borbulhador utilizado como nebulizador da solução.....	102
Figura 4.33 – Tempo de aquisição: 100 ms.	104
Figura 4.34 – Tempo de aquisição: 450 ms.	105
Figura 4.35 – Detalhe da figura 4.34.	105
Figura 4.36 – Picos do cobre, níquel e cromo.	106
Figura 4.37 – Detalhe da figura anterior com a presença do Mn.	106
Figura 4.38 – Picos do argônio.	107
Figura 4.39 – Detalhe da figura anterior com a presença do Mo.	107
Figura 4.40 – Detalhe da figura anterior com a presença do Si e P.	108
Figura 4.41 – Amostra de alumínio, enrolado em um capilar.	111
Figura 4.42 – Capilar contendo alumínio no interior da tocha.....	112
Figura 4.43 – Espectro do alumínio.....	113
Figura 4.44 – Espectro do alumínio.....	114
Figura 4.45 – Espectro do alumínio.....	114
Figure 4.46 – Espectro do Alumínio.	115
Figura 4.47 – Espectro do cobre.	116

Figura 4.48 – Espectro do cobre.	117
Figura 4.49 – Detalhe da figura 4.48.	117
Figura 4.50 – Detalhe da figura 4.48.	118
Figura 4.51 – Os principais picos e comprimentos de onda do cobre.	118
Figura 4.52 – Microanálise - cobre.	121
Figura 4.53 – Microanálise – Alumínio.	122
Figura 4.54 – Distribuição do Al.	124
Figura 4.55 – Distribuição do Cu.	124

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Principais componentes eletrônicos do circuito oscilador.	60
Tabela 4.1 – Variação dos valores do auto-transformador, medidas na fonte, casador e tocha.	75
Tabela 4.2 – Variação dos valores do auto-transformador, medidas na fonte, casador e tocha.	77
Tabela 4.3 – Resumo dos dados referentes às figuras 4.14 a 4.19.	91
Tabela 4.4 – Resultado gerado pelo software.	95
Tabela 4.5 – Comparação entre os dados do programa e as linhas espectrais (nm).	95
Tabela 4.6 – Solução de aço inox preparada pelo IPT.	103
Tabela 4.7 – Solução padrão de aço inox. Comprimentos de onda comparados com a referência (NIST, 2010).	108
Tabela 4.8 – Análise quantitativa da solução de aço inox.	109
Tabela 4.9 – Comparação quantitativa dos resultados da solução de aço inox.	110
Tabela 4.10 – Dados espectrais do Alumínio conforme referência (NIST, 2010).	115
Tabela 4.11 – Dados espectrais do cobre conforme referência (NIST,2010).	119
Tabela 4.12 – Resultados quantitativos – Cobre.	122
Tabela 4.13 – Resultados quantitativos – Alumínio.	122
Tabela 4.14 – Composição do Alumínio.	123
Tabela 4.15 – Composição do Cobre.	123

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

λ_D – Comprimento de Debye

T_e – Temperatura eletrônica

T_i – Temperatura iônica

m_e – Massa do elétron

m_i – Massa do íon

E – Campo elétrico

p – Pressão do gás

LTE – Local Thermodynamic Equilibrium

CTE – Complet Thermodynamic Equilibrium

non-LTE – non - Local Thermodynamic Equilibrium

DBD – Descarga em barreira dielétrica

RF – Rádio frequência

DC – Direct Current

AC – Alternate Current

ω_e – Frequência dos elétrons

ω_i – Frequência dos íons

LF – Low Frequency

VHF – Very Hight Frequency

σ – Condutividade elétrica

J – Densidade de corrente

ϵ_0 – Permissividade elétrica no vácuo

μ_0 – Permeabilidade magnética no vácuo

ρ_o – Resistividade

ICP – Inductively Coupled Plasma

AES – Atomic Emission Spectroscopy

Sumário

Resumo

Abstrat

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Lista de Símbolos e Abreviaturas

1– Aspectos Gerais	16
1.2 – Contextualização	17
1.3 – Motivação	18
1.4 – Organização.....	19
2 – Revisão dos Conceitos Fundamentais	20
2.1 – Definição de Plasma	20
2.2 – Tipos de Plasmas.....	21
2.3 – Modos de Geração de Plasmas	27
2.3.1– Plasmas de Micro-ondas.....	29
2.3.2 – Acoplamento Capacitivo.....	30
2.3.3 – Acoplamento Indutivo.....	31
2.4 – Análise espectral	39
2.5 – Espectroscopia de Emissão	39
2.6 – Parâmetro da linha espectral	43
2.7 – A equação de Saha.....	44
3 – Materiais e Métodos	45
3.1 – Introdução.....	45
3.2 – Alimentação Trifásica	48
3.3 – Fonte de Alimentação da Placa.....	50
3.4 – Aquecimento do Filamento.....	53
3.5 – Casador de Impedância	58
3.5.1 – Ajuste do Oscilador com Auxílio do Simulador Micro-Cap 7.0	61
3.6 – Sistema de Refrigeração da Válvula	62
3.7 – Construção da Tocha Indutiva.....	64
3.7.1 – Sistema de Refrigeração da Bobina da Tocha	66
3.8 – Construção da bobina de Tesla - Faiscador	67
3.9 – Estrutura final e alojamento dos componentes.....	69
3.10 – Espectrômetro óptico	71

4 – Resultados e Discussões	73
4.1 – Análise do desempenho e medidas do equipamento	73
4.2 – Resultados obtidos com a tocha em funcionamento	80
4.3 – Medição de Potência.....	82
4.3.1 – Medição de Potência – <i>Pearson Current Monitor</i>	83
4.4 – Análise dos Resultados	86
4.5 – Calibração do espectrômetro	93
4.6 – Posicionamento da fibra óptica	96
4.7 – Análise espectrométrica – Argônio	96
4.7.1 – Análise espectrométrica – Solução de Aço Inox.....	104
4.7.2 – Análise quantitativa – Solução de aço inox	109
4.8 – Análise espectrométrica – Alumínio.....	110
4.8.1 – Análise espectrométrica – Cobre	116
4.9 – Comparação por microanálise e difração de raios - X.....	120
5 – Conclusões.....	125
5.1 – Sugestões para Trabalhos Futuros	128
6 – Referências.....	129

Capítulo 1

1– Aspectos Gerais

Atualmente, nos processos que envolvem microeletrônica, é indiscutível a utilização de reatores que utilizam plasma como forma de corrosão ou deposição de filmes finos, com características que resultem em alta qualidade, uniformidade, reprodutibilidade e produção (SEABRA, 1990).

Há várias formas de obtenção de plasma, assim como suas aplicações. Dependendo da forma de excitação da fonte de potência, como por meio de uma fonte DC, ou utilizando ainda uma fonte RF, podendo obter diversos tipos de plasmas com características bem definidas, como: temperatura e densidade eletrônica, obtidos por meio de um reator capacitivo, indutivo, ECR, entre outros (ROTH, 1995). Como resultado da diversificação das características dos plasmas obtidos, tem-se a geração de plasma térmico, caracterizados por alcançarem elevadas temperaturas, sendo produzido geralmente à pressão atmosférica (FELIPINI, 2005).

Um desses equipamentos, responsável pela produção de plasmas térmicos, consiste de uma tocha composta por três tubos de quartzo concêntricos, envolto por uma bobina de cobre, responsável pelo fornecimento de energia, na forma de RF, e sustentação do plasma na tocha. Tal configuração é conhecida como plasma acoplado indutivamente, ou simplesmente ICP (*Inductively Coupled Plasma*).

A utilização de plasma térmico por meio de uma tocha indutiva, por exemplo, abre um leque bastante amplo de aplicações, como: na metalurgia, no desenvolvimento de novas rotas de purificação de silício; na soldagem ou cortes de materiais; na destruição de materiais tóxicos, hospitalares entre outras.

Outro aspecto de extrema importância reside nos processos de corrosão, onde a possibilidade de corroer estruturas com alto grau de anisotropia advém de processos em baixas pressões e com o aumento do bombardeamento iônico. “Estas condições são obtidas em sistemas RIE (*Reactive Ion Etching*) e atualmente em sistemas do tipo ICP (*Inductively Coupled Plasma*) de alta densidade” (RUAS, 2001).

Como descrito, a relevância do plasma acoplado indutivamente, consiste em inúmeras aplicações nos mais variados segmentos da pesquisa.

1.2 – Contextualização

A construção de uma tocha indutiva aplicada em espectroscopia de emissão atômica AES (*Atomic Emission Spectroscopy*) torna-se uma ferramenta poderosa na determinação de elementos em pequenas quantidades de uma amostra.

Ela se baseia na emissão espontânea de átomos ou íons quando excitados por uma fonte externa. A emissão pode ser produzida por um arco elétrico, laser ou chama. Atualmente é utilizado plasma acoplado indutivamente para tal finalidade (BOUMANS, 1987). A combinação do ICP como fonte espectroscópica, cujo plasma é mantido por um campo magnético e da AES, é um método analítico bastante abrangente em análises de amostras, nas mais variadas áreas. Em agricultura, por exemplo, ICP-AES é uma solução eficaz; embora sendo a maioria das amostras sólidas imponha limitações sobre a técnica (BOUMANS, 1987).

Em aplicações de análises de amostras ambientais, como: resíduos de água, tecidos biológicos, partículas de ar, sedimentos etc., também a torna bastante atraente.

É o caso do trabalho (SANTOS, 2000), valendo-se do tema: “Avaliação da salinização de açudes no semi-árido brasileiro por ICP-AES” constata que

[...] Foram realizadas determinações de Na, K, Ca e Mg em amostras de água coletadas nos reservatórios e seus afluentes, por espectrometria de emissão atômica acoplada com plasma de argônio induzido **ICP-AES**. Esta técnica tem ampla aplicação na determinação de metais em água, com a vantagem de detectar diversos elementos em quantidades maiores e menores, sem mudança nos parâmetros experimentais.

A rápida aceitação do ICP-AES se deve a alguns fatores, entre eles: é uma técnica rápida; permite determinação simultânea de vários elementos de uma amostra; apresenta elevada sensibilidade.

Portanto, o projeto apresenta grande aplicabilidade não só em microeletrônica como em outras áreas do conhecimento.

1.3 – Motivação

Além da importância do estudo e aplicações de uma tocha de plasma em processos, como mencionado, o propósito deste trabalho é utilizar a tocha como fonte de excitação, que em conjunto com um espectrômetro de emissão, analisar amostras de forma similar a um ICP-AES comercial (*Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy*). O equipamento permite analisar soluções, de maneira eficiente, por meio do tubo de quartzo central, além de realizar análises com amostras sólidas, graças ao projeto da tocha que permite modificações em sua estrutura, devido à independência dos três tubos de quartzo que compõe a tocha, além da agilidade em sua limpeza.

De forma resumida, segue algumas alternativas em análises de amostras nas mais diversas áreas (PWJM BOUMANS, 1987):

- ✓ Geologia;
- ✓ Agricultura e alimentos;
- ✓ Biologia;
- ✓ Metais e materiais industriais;
- ✓ Meio ambiente
- ✓ Entre outras.

1.4 – Organização

Este trabalho está dividido em 5 capítulos. O capítulo 2 se refere a uma abordagem geral, ou seja, uma breve revisão dos conceitos fundamentais sobre plasma, suas formas de obtenção, assim como algumas aplicações. A espectroscopia de emissão, também é outro ponto relevante, será discutido neste capítulo. O capítulo 3, é mais específico, aborda a construção da fonte de potência RF, e seus principais sistemas envolvidos, como alimentação do filamento e da placa, sistemas de refrigeração, além da confecção da própria tocha. No capítulo 4, são apresentados os resultados e o desempenho do equipamento, além dos testes com o espectrômetro de emissão, com amostras sólidas e líquidas. No capítulo 5, as conclusões e sugestões para trabalhos futuros; e a bibliografia utilizada neste trabalho.

Capítulo 2

2 – Revisão dos Conceitos Fundamentais

Neste capítulo é apresentada a revisão sobre alguns conceitos envolvendo plasmas, suas fontes de excitação, assim como algumas aplicações tecnológicas. Serão revistas a teoria do plasma Indutivo, do plasma capacitivo e do plasma de micro-ondas e suas características principais, a fim de traçar um comparativo entre essas importantes formas de obtenção. Serão revistos também, conceitos sobre espectrometria de emissão aplicada à análise de amostras.

2.1 – Definição de Plasma

O termo plasma foi pioneiramente empregado na física pelo cientista americano Irving Langmuir em 1929 para um gás parcialmente ionizado (FELIPINI, 2005). Atualmente, pode-se generalizar o termo plasma, como uma coexistência de átomos, íons, elétrons, fótons, moléculas e radicais, num meio altamente ionizado a temperaturas elevadas.

Do ponto de vista macroscópico, o plasma é eletricamente neutro, sendo que os portadores de cargas livres do plasma apresentam um comportamento coletivo isto é, os elétrons livres formam uma blindagem eletrostática em torno da região dos íons positivos estabelecendo um estado de quase-neutralidade, ou seja, esta neutralidade é admitida até o ponto em que a densidade de elétrons é próxima da densidade dos íons $n_e = Z n_i$. Como esta blindagem não é perfeita, a neutralidade está associada à interação global, isto é, cada partícula interage coletivamente com um grande número de partículas através de interações eletromagnéticas de longo alcance. A falta de neutralidade está associada a uma região esférica de blindagem local formada pelos elétrons, cujo raio é conhecido como comprimento de Debye - λ_D , (ROTH, 1995), essa relação é dada pela fórmula (1):

$$\lambda = \left(\frac{k_B T_e \epsilon_0}{n_e e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

onde K_B é a constante de Boltzman.

2.2 – Tipos de Plasmas

Dependendo de quanto da energia é entregue ao plasma, suas propriedades mudam, em termos de densidade eletrônica e temperatura (CHEN, 1984). Esses dois parâmetros distinguem o plasma em duas grandes categorias: plasmas frios e plasmas térmicos.

A grande mobilidade dos elétrons em torno dos íons faz com que o movimento dos elétrons seja amortecido por colisões, os quais transferem a energia potencial do campo elétrico via colisões elásticas e inelásticas, a uma taxa de transferência dada por (2):

$$\frac{T_e - T_i}{T_e} = \frac{3\pi m_i}{32m_e} \cdot \left(\frac{2eE}{3k_B T_e p} \right) \quad (2)$$

Quando a pressão do plasma é abaixo de 10 kPa, prevalece uma diferença de temperatura entre os elétrons e os íons, e neste caso a descarga é conhecida como *glow discharge* ou plasma frio.

O plasma frio, não apresenta qualquer tipo de equilíbrio termodinâmico (*non-LTE – non - Local Thermodynamic Equilibrium*), sendo atualmente bastante utilizados, principalmente na indústria de microeletrônica, com energias em torno de 1 a 10 eV, sendo que a temperatura dos elétrons é muito maior que a temperatura dos íons.

As colisões, entre as partículas do plasma, são um dos fatores responsáveis pelo aumento de temperatura das partículas pesadas. Quando a pressão se torna maior, as colisões se intensificam, predominando tanto colisões inelásticas como elásticas, sendo esta última responsável pelo aquecimento das partículas pesadas.

Os plasmas térmicos são caracterizados por alcançarem altas temperaturas com elevada densidade de energia. Os plasmas térmicos gerados à pressão atmosférica, da ordem de 100 kPa, apresentam, de acordo com a expressão da taxa de transferência mostrado acima, fatores **E/p** baixos, usualmente na faixa de 10^{-3} V/cm.Torr (BOULOS, et al., 1994).

Devido a essa característica, a temperatura dos elétrons é próxima da temperatura dos íons em equilíbrio térmico, efeito que é conhecido como Equilíbrio Termodinâmico Local (*LTE– Local Thermodynamic Equilibrium*). A energia trocada entre elétrons e íons deverá ser muito menor do que a energia cinética dos elétrons. Isto permite que plasmas térmicos alcancem temperaturas da ordem de 10^4 K com densidades eletrônicas entre 10^{21} a 10^{26} m^{-3} .

Os plasmas térmicos são destinados às aplicações tecnológicas como tratamento de superfície, síntese química, destruição de materiais tóxicos entre outras, que exigem elevada densidade e temperatura (LAOUILLEAU, 1990; KONG, 1992; MAROTTA). Os plasmas térmicos são obtidos em laboratório em pequenas regiões, normalmente em descargas elétricas de rádio frequência e *laser*.

Nesta classificação, é distinguido ainda: Plasmas em Equilíbrio Termodinâmico Completo (*CTE – Complet Thermodynamic Equilibrium*), que são caracterizados por alcançarem elevadas temperaturas, existentes apenas em estrelas por tempo muito reduzido, ou obtido artificialmente em explosões nucleares; não é possível ainda o seu controle (ROTH, 1995).

No gráfico da figura 2.1, variação da temperatura em função da pressão, é mostrada a influência da pressão correspondente ao trecho da descarga luminosa e a descarga em arco. Nesta situação, o plasma se aproxima do equilíbrio termodinâmico local – *LTE*, e o gradiente de propriedades no plasma, como: temperatura, fluxo e pressão, restringindo uma partícula que se move na descarga, faz com que o equilíbrio seja atingido (ROTH, 1995).

Figura 2.1 – Variação da temperatura em função da pressão (ROTH, 1995).

Plasmas à pressão atmosférica não utilizam sistemas de vácuo, embora produzam descargas luminosas. Devido a pressões elevadas, o livre caminho médio dos elétrons é pequeno, mas a pressão elevada produz um número de colisões suficientemente grande para distribuir a energia entre as partículas. Pode-se designar uma extensa gama de equipamentos, empregados na geração de plasmas térmicos, que incluem: descarga corona, descarga em barreira dielétrica - *DBD*, tocha de plasma *DC*, tocha indutiva, catodo oco, entre outros. As fontes de potência, utilizadas nestes equipamentos, vão desde corrente contínua, rádio frequência até o micro-ondas (NOZAKI, 2008).

A frequência de excitação proveniente de uma fonte de potência é outro fator extremamente importante, uma vez que, é ela que influencia a excitação dos elétrons e íons presentes no plasma. Na figura 2.2 são apresentadas as faixas de frequências dos elétrons ω_e e frequências dos íons ω_i decorrentes das fontes de potência. Portanto o comportamento de elétrons e íons está sujeito à influência das ondas eletromagnéticas geradas por essas fontes.

A maior mobilidade dos elétrons faz com que eles oscilem em torno dos íons com frequência de plasma dado por (3):

$$\omega_e^2 = \frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0} \quad (3)$$

A frequência de oscilação dos íons segue a mesma relação acima, levando em conta a densidade n_i dos íons.

Figura 2.2 – Influência da frequência de elétrons e íons em plasma frio (ROTH, 1995).

De acordo com o exposto, as fontes de potência para produção de plasma, podem ser classificadas de acordo com o seu modo de excitação, ou seja, destacam-se basicamente quatro formas (NOZAKI, 2008):

- Descargas DC;
- Descargas de baixa frequência;
- Fontes de rádio frequência RF;
- Fontes de micro-ondas.

Neste projeto será mostrado maior ênfase à fonte RF, por ser parte essencial de uma tocha indutiva. As faixas usuais de trabalho vão de baixa frequência (*LF - Low Frequency*), até frequências muito altas (*VHF - Very High Frequency*), ou seja, de 27,12 MHz a 40,68 MHz, respectivamente. A frequência de trabalho utilizada neste projeto é de 13,56 MHz, devido à disponibilidade de recursos.

2.3 – Modos de Geração de Plasmas

O plasma gerado por uma fonte elétrica *DC* representa verdadeira corrente elétrica de condução na forma de fluxo de íons ou elétrons através dos eletrodos; o caminho elétrico da descarga. Os processos físicos envolvidos, dessa forma, são dominados por um campo elétrico axial. Para as fontes geradas por corrente alternadas *AC*, não há grandes mudanças devido às frequências aplicadas de 50 ou 60Hz, pois o período da frequência aplicada é muito maior do que o tempo da maioria dos processos físicos no plasma, deste modo as descargas podem ser tratadas como se fossem geradas por uma fonte *DC*.

Quando a frequência aplicada torna-se muita elevada, o período da oscilação torna-se comparável ao tempo que os elétrons ou íons levam, principalmente os íons, para atravessar a bainha entre o plasma e os eletrodos. É o caso de plasma gerado por fonte de RF, sendo a propagação eletromagnética proveniente desta fonte interagir com o plasma quase exclusivamente por correntes de deslocamento ao invés de correntes de condução, e os processos físicos envolvidos são completamente diferentes (ROTH, 1995).

As fontes de rádio frequência podem interagir com o plasma por meio de um acoplamento indutivo ou capacitivo. Assim, de um modo geral, a fenomenologia envolvida na interação do plasma com uma fonte de RF depende do acoplamento utilizado, seja através da interação com um campo magnético oscilante, ou por meio da interação do campo elétrico oscilante, ou elevando a frequência, como no caso do micro-ondas, intensificando os processos.

De qualquer forma que se dê o acoplamento, o grau de excitação dos campos envolvidos, que interagem com o plasma, depende da frequência da fonte, da frequência dos elétrons e dos íons e da frequência de colisões dos elétrons com íons. Esses parâmetros determinam a condutividade elétrica e a energia transferida ao plasma.

Quando a frequência da radiação eletromagnética incidente for suficientemente baixa para que os elétrons respondam a esta oscilação e sendo a inércia dos elétrons muito baixa, suficiente para que eles possam responder ao campo elétrico da radiação incidente, os elétrons consequentemente podem absorver ou refletir esta energia. A energia absorvida pode ser convertida em calor através das colisões, ou na forma da onda eletromagnética refletida pela superfície do plasma. Se a frequência da radiação eletromagnética incidente for maior que a resposta dos elétrons no plasma, então a inércia de um elétron é muito alta para permitir sua completa resposta. Desta forma a onda eletromagnética é livre para se propagar através do plasma como um dielétrico intermediário. Essas interações da radiação eletromagnética com um único elétron é relativamente insignificante, neste caso, há predominância de um comportamento coletivo (PFENDER, 1987; KETANI, 1973).

Os plasmas gerados por fontes de potência RF geram maiores temperaturas dos elétrons se comparadas a fontes DC ou AC equivalentes; em geral o plasma gerado por uma fonte RF apresenta maior estabilidade se comparadas às fontes DC ou AC. A energia é entregue ao plasma através de correntes de deslocamento, não por correntes de condução, que porventura torna desnecessário o uso dos eletrodos reduzindo a contaminação do plasma por impurezas. As fontes de excitação para obtenção de plasma, através da fonte RF, podem trabalhar com alta ou baixa potência. O acoplamento, como já referido anteriormente, pode ser tanto capacitivo como indutivo. Neste trabalho, será dado maior ênfase ao acoplamento indutivo, seção 2.4.3, por ser a finalidade desta dissertação. Será abordado também, de forma sintética, o acoplamento capacitivo e os plasmas de micro-ondas, por serem importantes formas de produção de plasma de alta densidade eletrônica.

2.3.1– Plasmas de Micro-ondas

Os plasmas de micro-ondas são geralmente obtidos a partir de válvulas do tipo *magnetron* e apresentam energias maiores do que as obtidas em plasmas DC ou RF. A interação de onda eletromagnética de micro-ondas com o plasma geralmente ocorre no regime coletivo, ou seja, não há distinção entre elétrons e íons, isto é, nesse regime, a radiação interage com o plasma como um corpo dielétrico, mais propriamente do que com os elétrons individualmente (ROTH, 1995). Na figura 2.3 é mostrado um esquema bastante utilizado na geração de plasma por meio de um reator acoplado a um guia de ondas.

Figura 2.3 – Representação esquemática de um guia de ondas (ROTH, 1995).

2.3.2 – Acoplamento Capacitivo

No acoplamento capacitivo, utilizando uma fonte de potência RF, o plasma é mantido geralmente entre placas paralelas, cuja potência é entregue aos elétrons do plasma por correntes de deslocamento que é aquecido por dissipação ôhmica principalmente por campos elétricos oscilantes.

Grande parte dos reatores capacitivos utilizam RF como fonte de energia principalmente na indústria, e são operados com frequências entre 1 a 100 MHz, abaixo da frequência dos elétrons no plasma, onde estes elétrons respondem individualmente ao campo eletromagnético (ROTH, 1995).

Na figura 2.4 é representado esquematicamente um reator de placas paralelas alimentada por uma fonte de potência RF para geração de plasma acoplado capacitivamente. Nesta configuração, o plasma é gerado entre dois eletrodos planos e paralelos separados por uma distância d .

Figura 2.4 – Representação esquemática de reator de placas paralelas (ROTH, 1995).

2.3.3 – Acoplamento Indutivo

No acoplamento indutivo, a energia de uma fonte de potência RF é entregue ao plasma através de correntes de deslocamento. Este arranjo consiste basicamente de uma bobina com duas a oito voltas, geralmente envolvidas em torno de um tubo de quartzo cuja finalidade é transportar o gás de forma independente (ROTH, 1995). O plasma é gerado dentro do tubo de quartzo e isolado da bobina indutiva. Dentro do tubo, o plasma é estabilizado por uma fonte de potência RF aplicado na bobina, figura 2.5.

Figura 2.5 – Diagrama esquemático de um acoplamento indutivo (ROTH, 1995).

Na figura 2.6 é representado um diagrama completo com os principais componentes para obtenção da fonte de potência RF, assim como a própria tocha. Nos próximos capítulos desta dissertação, será discutido o arranjo completo, com maiores detalhes.

Figura 2.6 – Esboço de uma fonte RF utilizada na tocha de plasma indutivo (ROTH, 1995).

As frequências geralmente utilizadas nesse tipo de arranjo vão desde LF- *Low Frequency*, abaixo de 3MHz, HF – *High Frequency*, entre 3 MHz até 30 MHz e VHF – *Very High Frequency*, com frequências acima de 30 MHz. As fontes de potência disponível entre 10 a 30 kW trabalham com frequências de 13,56 MHz cujo acoplamento de potência é modesto. A frequência de trabalho de 27,12 MHz é comum nas fontes de RF que trabalham com potências de 800 a 1500 W, já a frequência de 40,68 MHz é mais estável do que a frequência de 27,12 MHz, que tem contribuído para uma maior formação de íons moleculares.

A pressão do gás, num acoplamento indutivo, é geralmente abaixo de 1atm, atingindo pressões baixas, de alguns torr, entretanto para algumas aplicações, são exigidas pressões superiores à pressão atmosférica.

A potência necessária para ionizar o gás é essencialmente dependente da vazão do gás. Para um fluxo de argônio de 0 a 1,2 m³ por hora, necessita-se entre 3 a 4 kW de potência da fonte; para 1,8 a 2,1 m³ por hora a potência requerida é de 6 a 8 kW, e para um fluxo de 3 a 3,6 m³ por hora requer 10 a 12 kW de potência.

A frequência dos elétrons no plasma é um importante parâmetro para determinar a condição de interação da onda eletromagnética com o plasma. O gráfico da figura 2.7, mostra a densidade em função da frequência, para plasmas indutivos. No regime de interação das partículas, abaixo da frequência de elétrons no plasma, os elétrons podem responder individualmente ao campo elétrico da onda eletromagnética; acima desta frequência, a inércia dos elétrons individuais causam uma resposta coletiva.

Figura 2.7 – Densidade em função da frequência (ROTH, 1995).

A partir das equações de Maxwell para um fluxo de gás variável através de uma bobina, onde é induzido uma densidade de corrente J na região do plasma de permissividade elétrica ϵ_0 , permeabilidade magnética μ_0 e condutividade σ , é possível determinar a frequência de ressonância da bobina indutiva como também o diâmetro d do tubo de quartzo; antes entretanto, será mostrado esquematicamente um plasma cilíndrico de raio r_p recebendo indutivamente a energia RF da bobina de raio r_b .

Figura 2.8 – Corte de uma tocha de plasma indutivo (ROTH, 1995).

Se o plasma for perturbado por uma onda plana $E = E_0 \exp[i(kz - \omega t)]$, com vetor de propagação $\mathbf{k}$, onde $\mathbf{k} = \alpha + i\beta$, (BITTENCOURT, 2003), cuja parte oscilante e a parte de amortecimento é dado, respectivamente, por (4) e (5):

$$\alpha = \sqrt{\frac{\sigma \mu_0 \omega}{2}} \cdot \left[\sqrt{1 + \left(\frac{\omega \varepsilon_0}{\sigma} \right)^2} + \frac{\omega \varepsilon_0}{\sigma} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

$$\beta = \sqrt{\frac{\sigma \mu_0 \omega}{2}} \cdot \left[\sqrt{1 + \left(\frac{\omega \varepsilon_0}{\sigma} \right)^2} - \frac{\omega \varepsilon_0}{\sigma} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

em muitas aplicações com plasmas, temos que (6) :

$$\frac{\omega \varepsilon_0}{\sigma} \ll 1 \quad (6)$$

devido a elevada condutividade elétrica do plasma. A média geométrica entre a frequência de colisão e a frequência aplicada é muito menor do que a frequência de plasma que reforça o regime individual e não o coletivo.

A distribuição da densidade de corrente radial confere a essa região uma dissipação de energia por efeito pelicular na borda da coluna de plasma, conhecida como *skin depth* ou profundidade de atenuação, figura 2.8, igual a (7):

$$\delta \approx \sqrt{\frac{2}{\sigma \omega \mu_0}} \quad (7)$$

Quando o gás é exposto à radiação RF, com frequência dos elétrons inferior à frequência RF, a interação da energia com o plasma ocorre em uma camada superficial, *skin depth*, onde esta energia tanto pode ser absorvida, refletida ou espalhada pelo plasma (ROTH, 1995).

O plasma tem uma condutividade elétrica σ finita, com uma onda magnética propagando-se na direção z , ao longo da coluna. O melhor acoplamento da frequência de ressonância da bobina indutiva com o plasma depende da espécie do gás utilizado como também do diâmetro do tubo de quartzo, (BITTENCOURT, 2003) dado em cm, ou seja, (8):

$$f = \frac{10^9 \rho}{5d^2} \quad (8)$$

dado em MHz, onde ρ é a resistividade do gás ionizado, em $\Omega \cdot \text{cm}$.

A profundidade de atenuação é da ordem do comprimento de onda da frequência de plasma. Para a densidade eletrônica entre 10^{15} a 10^{17} m^{-3} , a profundidade de atenuação fica entre 3 cm e 30 cm, respectivamente. A média geométrica das frequências de colisão, e a frequência da onda eletromagnética no plasma, deve ser muito menor do que a frequência de elétrons no plasma, sendo uma condição satisfeita nos regimes de interações individuais em plasmas industriais.

Se a frequência aplicada ω é da ordem da frequência de elétrons no plasma ω_{pe} na bainha, ou seja, $\omega = \omega_{pe}$, a bobina interage com o plasma exclusivamente por correntes de deslocamento.

A potência é dissipada por amortecimento por efeito pelicular na borda do plasma, cujas linhas de campo magnético, apresentam perfil toroidal no interior da bobina de indução. A dimensão da coluna de plasma pode chegar entre 4 a 40 mm de diâmetro, podendo ser ajustada para um perfil não circular para aplicações específicas.

Como exposto anteriormente, plasmas térmicos, gerados à pressão atmosférica, apresentam fatores E/p baixos; a importância de plasmas térmicos reside na transferência de energia via colisões entre os elétrons livres que são acelerados contra os íons e as partículas neutras. Devido à pressão elevada, o livre caminho médio dos elétrons é menor, produzindo um número de colisões suficientemente grande para distribuir a energia entre as partículas. Devido a essa característica, a temperatura dos elétrons é próxima da dos íons, efeito conhecido como – *LTE*, como mencionado anteriormente (MORVAN,1997; MOISAN,1996). Portanto, é característica fundamental de plasmas térmicos alcançarem elevadas temperaturas associadas com elevadas densidades de energia.

Os átomos do plasma de uma tocha indutiva são difíceis de serem ionizados e necessitam de uma alta voltagem, por exemplo, a utilização de uma bobina Tesla para iniciar a descarga (GRIEM, 1964). A partir de então é possível aumentar o fornecimento de energia da fonte RF para desencadear o processo de avalanche para formação do plasma. O acoplamento de potência de reatores indutivos a plasma é modesto, cerca de 52% a 57% da potencia elétrica no primário do transformador é entregue à válvula, 20% a 35 % é perdida por radiação ultravioleta, 38% a 45% é dissipada por condutividade térmica e apenas 20% a 40% é convertida em entalpia para o plasma (ROTH, 1995). A figura 2.9 é um esboço da perda de energia numa fonte RF utilizada na tocha de plasma indutivo, mostra de forma simplificada e objetiva essas perdas.

Figura 2.9 – Esboço das perdas de energia numa fonte (ROTH, 1995).

É geralmente necessário utilizar uma malha de acoplamento (*matching network*), ou seja, um casador de impedância entre a fonte de potência RF e a bobina da tocha, uma vez que o plasma pode apresentar carga variável, gerando grande quantidade de energia refletida (KORNEFF, 1969).

2.4 – Análise espectral

A primeira observação espectroscópica foi feita por Sir Isaac Newton em 1740. Ele descobriu que a radiação da luz branca se espalha em diferentes cores quando atravessa um prisma (LAJUNEN, 1992).

Bunsen e Kirchhoff, em 1859, descobriram a análise espectral, isto é, a maneira de determinar a presença de elementos a partir do seu espectro óptico. Esta constatação e os estudos levaram à descoberta de que todo elemento químico emite um espectro característico, e a partir do ângulo de dispersão, em um prisma ou retículo, é possível a determinação do comprimento de onda da linha espectral. A aplicação do método, que evolui contínua e rapidamente permitiu não só estabelecer uma nova técnica de pesquisa da presença de elementos como, também, um novo método de determinação de novos elementos (LAJUNEN, 1992; HOLLAS, 2004).

2.5 – Espectroscopia de Emissão

A técnica de espectroscopia de emissão baseia-se na emissão de fótons das espécies excitadas. Os elétrons de um átomo podem ganhar energia suficiente para passar de um nível mais energético, onde ficam em órbita durante certo intervalo de tempo e em seguida decaem para um nível energético de menor energia. Durante o processo de decaimento ocorre perda de energia por parte desse elétron, sendo que essa energia pode ser emitida em forma de fótons conforme figura 2.10.

Figura 2.10 – Emissão do fóton quando há decaimento de elétrons (RUAS, 2001).

Planck mostrou a relação entre a energia E e a frequência ν para uma determinada radiação, através da relação (9):

$$E = h \cdot \nu \quad (9)$$

onde E é a energia em J, h é a constante de Planck ($6.63 \cdot 10^{-34}$ J.s)

A espectroscopia de emissão atômica (*AES-Atomic Emission Spectroscopy*) é um importante método analítico para determinação de elementos em pequenas quantidades de uma amostra. Ela se baseia na emissão espontânea de átomos ou íons quando excitados por uma fonte externa. A emissão pode ser produzida por um arco elétrico, laser ou chama. Atualmente é utilizado plasma acoplado indutivamente para tal finalidade (BOUMANS, 1987).

Em espectroscopia de emissão atômica é mais utilizado plasma acoplado indutivamente (*ICP-AES*) e a amostra é normalmente uma solução, mas pode apresentar-se como finas partículas sólidas ou na forma de gás. Quando se apresenta como solução, esta é nebulizada, resultando num fino spray ou aerossol, sendo arrastada por um gás inerte, através do tubo central de quartzo que compõe a tocha.

Neste trabalho foi utilizado uma tocha de plasma, composta por três tubos de quartzo concêntricos com diâmetros 6, 14, e 18 mm e uma bobina de cobre com três espiras, responsável pelo fornecimento de RF, colocada em torno do tubo externo, na saída da tocha. Os detalhes completos da tocha, assim como outros elementos serão detalhados na seção 3.7. O gás de trabalho deve ser injetado com fluxo de 1L/min no tubo intermediário para compor o corpo do plasma, e outro fluxo de 25 L/min no tubo externo, cuja função é estabilizar e formar um vórtice tangencial, além de isolar termicamente o plasma do tubo externo. Pelo fato de o plasma térmico ser difícil de ser ionizado, é necessário a utilização de uma bobina Tesla para iniciar a descarga. Como descrito, o aerossol ou qualquer outra forma de solução que se queira analisar, é arrastada pelo tubo de quartzo central, por intermédio de um gás inerte, por exemplo, argônio, até a região onde é formado o plasma. A manutenção do plasma se dá por meio de uma fonte de rádio frequência, que funciona normalmente entre 25 – 60 MHz, e potência de 0,5 – 2,0 kW, aplicada por meio da bobina de cobre. A temperatura do plasma na região de observação é tipicamente 7000 – 8000 K, e todas as moléculas contidas no aerossol são atomizadas. A grande maioria dos átomos são também atomizados, e muitos íons são produzidos em vários estados eletrônicos (HOLLAS, 2004). A radiação emitida destes íons excitados é analisada por um espectrômetro óptico, que usualmente opera na faixa dos comprimentos de onda, de 190 – 800 nm. Os comprimentos de onda são então separados e analisados por uma rede de difração. O equipamento apresentado nesta dissertação apresenta resultado similar de um ICP-AES comercial, e é uma alternativa para análises de amostras líquidas e sólidas, conforme serão descritos nas seções 4.7 a 4.7.3.

Para que haja resultados satisfatórios, com relação à análise de amostras com espectrômetro óptico, um ponto fundamental é o posicionamento da fibra óptica em relação à tocha. Há uma distribuição de temperaturas ao longo da tocha, que deve ser aproveitada para aumentar a população de espécies excitadas, uma vez que esta população está intimamente relacionada com a temperatura. A relativa população dos estados pode ser obtida pela lei de Maxwell-Boltzmann. Se a uma dada temperatura absoluta T , há N_i átomos com energia E_i , e N_j átomos com energia E_j , (LAJUNEN, 1992), então a razão entre estes átomos é (10):

$$N_i/N_j = e^{-(E_i-E_j)/kT} \quad (10)$$

onde k é a constante de Boltzmann.

Portanto, de acordo com a lei de Maxwell-Boltzmann, o número de átomos excitados aumenta com o aumento da temperatura.

A melhor posição de observação, figura 2.11, se encontra entre 10 e 20 mm acima da borda do tubo de quartzo.

Outra questão relevante, está relacionada com o tempo de permanência do aerossol da amostra no plasma, que é de 2 a 3 ms. Portanto, deve-se aproveitar ao máximo as espécies excitadas, com a finalidade de serem capturadas pelo espectrômetro e analisadas (BOUMANS, 1987).

Figura 2.11 – Posição de observação.

2.6 – Parâmetro da linha espectral

Medidas espectrais baseadas na emissão ou absorção utilizam picos para definir frequência ou comprimento de onda. Por mais afilados que esses picos possam aparentar, mesmo àqueles obtidos por um moderno espectrômetro, ainda sim, apresentam uma largura finita, sendo esta largura um parâmetro importante na obtenção da medida. O valor correspondente ao pico, de um determinado espectro, é definido em termos da metade do seu comprimento a meia altura (LAJUNEN, 1992; BOUMANS, 1987), conforme figura 2.12.

Figura 2.12 – Parâmetro da linha espectral (LAJUNEN, 1992).

Em espectroscopia, os valores correspondentes ao comprimento de onda, apresentando uma abrangência do ultravioleta até o visível, são mais utilizados do que os valores das frequências; entretanto, comprimento de onda λ , e frequência ν , se relacionam por (11) :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (11)$$

onde c é a velocidade da luz.

2.7 – A equação de Saha

Para um gás em equilíbrio termodinâmico local (LTE) a fração de ionização (ROTH,1995) pode ser teoricamente calculada através da equação de Saha (12) :

$$\frac{N_i}{N_0} = 2.4. 10^{15} \frac{T^{3/2}}{n_e} . e^{-I_0/K.T} \quad (12)$$

onde T é a temperatura em Kelvin, n_e é a densidade eletrônica em cm^{-3} e I_0 , o primeiro potencial de ionização em eV.

Através da equação de Saha, é fácil perceber que a fração de ionização é inversamente proporcional ao potencial de ionização, e diretamente proporcional à temperatura.

O resultado da equação de Saha será utilizado na determinação quantitativa dos elementos da amostra, conforme seção 4.7.2 desta dissertação.

Capítulo 3

3 – Materiais e Métodos

Neste capítulo, é apresentada a construção de um oscilador de rádio frequência, deste a fonte retificadora, filtros e sistemas de refrigeração do equipamento, até o projeto e execução da tocha. É mostrado também o equipamento utilizado nas análises dos espectros, assim como suas principais características.

3.1 – Introdução

De forma geral, o oscilador é um dispositivo projetado para receber uma alimentação *DC* de uma fonte e entregar um sinal alternado *AC* sem o auxílio de uma fonte externa de voltagem alternada. Os osciladores podem gerar frequências de operações que vão de frações de ciclos por segundo até bilhões de ciclos por segundo. Da mesma forma, a potência de saída pode ir de uma fração de watt até centenas de kilowatts. Apresentam as mais variadas aplicações, como: em laboratórios de testes de amplificadores, sistemas de alarmes, na indústria como fonte de potência para aquecimento por indução, entre outras. Um diagrama de blocos de um oscilador é mostrado na figura 3.1. Como pode ser visto, parte da voltagem de saída e_3 é realimentada na entrada através do circuito de realimentação, cuja amplificação é obtida por **Ar**.

Figura 3.1 – Diagrama de blocos de um circuito oscilador (KORNEFF, 1969).

A partir do diagrama de blocos da figura 3.1, as equações do sistema são escritas relacionando as componentes do sinal de entrada e saída como (13):

$$e_3 = \left(\frac{A}{1 - A.A_r} \right) \cdot e_1 \quad (13)$$

O denominador é dependente da frequência, pelo fato da característica reativa da rede de realimentação. Entretanto uma frequência pode existir quando (14):

$$1 - A.A_r = 0 \quad (14)$$

Neste caso a razão $A/(1 - A.A_r) \rightarrow \infty$ para que e_3 possa ter um valor finito uma vez que e_1 tende a zero. Matematicamente, é possível ter uma saída e_3 mesmo que a entrada e_1 seja zero. Conforme o exposto, esta é a definição de um circuito oscilador. Portanto, a condição de oscilação, conhecida como condição de Barkhausen é dada por (KORNEFF, 1969) (15):

$$A.A_r = 1 \quad (15)$$

Há vários tipos de osciladores: *Armstrong*, *Hartley*, *Colpttis* entre outros, cada um com uma faixa de operação e características bem definidas.

No desenvolvimento deste trabalho, foi escolhido o oscilador *Colpttis*, composto de uma bobina em paralelo com dois capacitores montados no circuito tanque. Uma das vantagens do oscilador *Colpttis* é gerar frequências na faixa de rádio frequência entre 1 a 100 MHz.

Na figura 3.2. é representado um circuito do reator indutivo com um oscilador *Colpttis*. Esse circuito, como todos os seus componentes, serão discutidos em detalhes nos próximos itens deste capítulo.

Figura 3.2 – Circuito oscilador utilizado para geração de RF (OZONO, et al., 2007).

A partir do circuito da figura 3.2 foi montado o oscilador responsável pela frequência de aproximadamente 13,56 MHz. A seguir serão descritos os módulos que compõe o oscilador de alta frequência e alta tensão

3.2 – Alimentação Trifásica

O circuito retificador em ponte de uma fonte de alimentação trifásica, tem por objetivo fornecer uma diferença de potencial à placa da válvula, que em aplicações de alta potência converte energia de corrente alternada CA para corrente contínua CC.

O circuito primário do retificador é conectado numa configuração delta Δ de três fases defasadas de 120° em equilíbrio. Esta configuração tem o objetivo de eliminar a componente CC na entrada para minimizar harmônicos.

O retificador trifásico deve manter a corrente de entrada o mais senoidal possível em fase com a tensão de entrada de forma que o fator de potência seja o mais próximo de 1 (um).

O secundário do retificador tem configuração estrela Y em que suas tensões de fase V_A , V_B e V_C , estão defasadas de 120° e cada duas tensões de fase formam uma tensão de linha V_{AB} , V_{BC} e V_{CA} , que correspondem a $\sqrt{3}$ vezes as tensões de fase e estão defasadas de 30° em relação a estas tensões. (BENEDICT, 1965).

Os retificadores trifásicos mantêm uma tensão CC razoavelmente elevada e estável para cargas resistivas. Esta tensão é normalmente proporcional à tensão de pico inverso.

O chaveamento é obtido por um grupo de 6 diodos para gerar uma corrente contínua e unidirecional na saída. Devido ao bloqueio de semiciclos negativos e condução dos semiciclos positivos, os diodos produzem três retificações monofásicas completas durante um período.

Portanto são necessários 30 diodos SKN45-12 da *SEMIKRON* com tensões reversas de 1200 Volts e corrente máxima de 80 A. Uma associação em série de 5 diodos, por fase, permite uma reversão segura total de $5 \times 1200 = 6000$ Volts para cortar os semiciclos negativos da tensão de linha de 5469 Volts. A figura 3.3, representa um circuito retificador, com as configurações delta Δ e estrela Y , e os diodos utilizados na retificação.

Figura 3.3 – Circuito retificador com as configurações delta Δ e estrela Y (OZONO, et al., 2007).

3.3 – Fonte de Alimentação da Placa

A placa da válvula deve ser alimentada com uma tensão *DC* de no máximo 5kV, que é obtida por meio de um transformador principal, figura 3.4, conectada com um banco de diodos. Os ajustes das tensões de entrada foram realizadas por meio de um auto-transformador, em função das disponibilidades financeiras, cujo custo é aproximadamente um terço do *variac*, e atende satisfatoriamente as finalidades. Na figura 3.6 é mostrado o auto-transformador utilizado com variações – *taps* de 40 até 220 V com intervalos de 20V.

Figura 3.4 – Transformador principal utilizado para alimentar a placa da válvula.

Os dimensionamentos dos diodos, capacitores e resistores, necessários na fonte retificadora, levaram em conta a potência do transformador principal. Nas figuras 3.5 a e b (retificação), são mostradas as disposições dos componentes sobre uma plataforma que, por economia de espaço, foram arranjados em dois níveis, uma vez que o conjunto é formado por 30 diodos, seus respectivos dissipadores de calor, além de capacitores e resistores necessários para retificação.

Figuras 3.5 a e b – Plataforma utilizada na fonte retificadora.

O transformador trifásico principal, de 22 kVA, figura 3.4 disponível no IFUSP, é alimentado pelo auto-transformador trifásico, figura 3.6, conforme mencionado acima. Os valores obtidos, como tensão de saída, tensão RMS, pico a pico, e *ripple*, serão discutidos no capítulo 4 deste trabalho.

Figura 3.6 – Auto-transformador trifásico de 15 kVA.

3.4 – Aquecimento do Filamento

O filamento do triodo 30CX15000H3 deve ser aquecido lentamente. Para tanto, a queda de tensão sobre o filamento deve ser feita por meio de um *variac* compatível com os valores de tensão e corrente, ou por meio de um banco de resistores para aumentar gradativamente a tensão sobre o filamento.

Figura 3.7– Transformadores utilizados no filamento.

O aquecimento gradual foi obtido a partir do controle de um banco de resistores montado em série com um transformador de isolação de 220-220 Volts conectado com um segundo transformador de 1300 VA com saída de 6,3 Volts e corrente de 174 A para o filamento, figura 3.7.

Um comando eletrônico permite a redução sequencial de voltagem sobre cada resistor e a correspondente entrega para o filamento (NOVO, 1973), até alcançar a tensão máxima de 6,3V. A redução de voltagem é possível devido aos decréscimos graduais sobre os resistores de 82Ω, 10Ω, 18Ω e 10Ω, permitindo no início da operação, que o filamento da válvula apresente voltagem menor para um pré-aquecimento.

Por meio do comando eletrônico, as resistências sofrem curto-circuitos, transferindo gradativamente a voltagem dos resistores para o filamento.

Na figura 3.8 é apresentado o esquema eletrônico de controle do banco de resistores.

Figura 3.8 – Esquema eletrônico de controle do bando de resistores.

O comando eletrônico do chaveamento, figura 3.9, é montado com circuitos integrados *HCF4541* e *CD4017* responsáveis pela sequência lógica do acionamento das bobinas dos relês para curto-circuitos das resistências.

Figura 3.9 – Circuitos integrados *HC4541* e *CD4017* que controlam o chaveamento das bobinas dos relês.

O *HCF4541* é um relógio estável com controle de pulsos pré-determinados que define o tempo entre um evento e o outro. O segundo circuito *CD4017* efetua um processamento lógico dos sinais sequenciais recebidos do *HC4541*. Os sinais são amplificados pelos transistores *TIP49* e direcionado para cada um dos relês de comando da bobina, montados na saída do circuito integrado *CD4017*, conforme a figura 3.10.

Figura 3.10 – Detalhe da placa com circuitos integrados.

O filamento requer ainda um sistema de filtros passa-baixa, figura 3.11, composto por dois indutores de 20 μH e 4 capacitores de 1060 pF, afim de evitar o retorno do RF proveniente do sistema. Além dos filtros, o sistema conta com um conjunto de resistores de 4k Ω a fim de controlar a queda de tensão entre grade e placa da válvula.

Figura 3.11 – Sistema de filtros passa-baixa do filamento.

Há também um filtro passa-baixa, entre o transformador principal e a válvula, a fim de minimizar vazamentos de RF quando o sistema entrar em operação. O conjunto é constituído de uma bobina de 2,51 mH associada a um capacitor a óleo de 5 μ F e tensão de isolação de 10kV. Sendo estes valores medidos por um (RLC) *Dual Display Meter* Minipa.

É de extrema importância bloquear a fuga de rádio frequência para a rede, a fim de evitar interferências com outros equipamentos vizinhos de outros laboratórios. Para tanto foi previsto um filtro indutor-capacitor montado na entrada do sistema, figura 3.12. Este filtro é composto de um enrolamento das três fases *R*, *S* e *T* sobre um núcleo de ferrite de formato toroidal, onde cada par de fases são interconectados por capacitores de 600 pF.

Figura 3.12 – Filtro Indutor-capacitor adaptado na entrada do oscilador.

3.5 – Casador de Impedância

O casador de impedância é composto de um circuito-tanque, tipo *free-running*, constituído de capacitor em paralelo com um indutor variável (RHEA, 1997; KORNEFF, 1969), figura 3.13, que se auto ajusta para uma determinada frequência de operação quando ocorrem instabilidades na impedância do plasma. Para alcançar a frequência de 13,56 MHz, foi utilizado os capacitores de 310 pF juntamente com um indutor de 2,7 μH . A partir da expressão (16):

$$f = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC_{eq}}} \quad (16)$$

foi possível chegar a um valor muito próximo do esperado, como será apresentado nos resultados.

Como os valores dos capacitores não são alterados, os valores do indutor são ajustados, a fim de se aproximar do valor da frequência desejada. Para que haja perfeito ajuste, entre a válvula 3CX15,000A3 e o sistema, foi necessário a presença de um capacitor variável, colocado junto à tocha, conforme figuras 3.13 a 3.15. O papel deste capacitor variável é maximizar a potência que será entregue à tocha.

Figura 3.13 – Circuito tanque: indutor – capacitor.

Figura 3.14 – Detalhe do capacitor variável.

Figura 3.15 – Detalhe do capacitor variável inserido no circuito.

Os principais componentes eletrônicos do circuito oscilador, assim com suas quantidades, estão listados na tabela 3.1, a seguir:

Tabela 3.1 – Principais componentes eletrônicos do circuito oscilador.

Quantidades	Componente	Especificações
1	Válvula Triodo EINAC 30 CX 15000H3	6 kV de plava – 20 kW
4	Capacitores cerâmico	1000 pF – 16 kV
1	Capacitores óleo	5 μ F- 10 kV (filtro)
1	Transformador Trifásico	22 kVA
30	Diodo SKN45-12- SEMIKRON	Tensão reversa- 1200V,80A
1	Transformador isolação	Pri. 220V, sec. 220V – 1kVA
1	Auto-transformador	Entrada 220 V saída 40 – 240 V - 15kVA
1	Transformador (principal)	22 kVA
1	Bobina (filtro casador)	2,5 mH
1	Bobina (casador)	2,7 μ H
1	Capacitor variável	Máximo 310 μ F
4	Resistores	4 k Ω

3.5.1 – Ajuste do Oscilador com Auxilio do Simulador Micro-Cap 7.0

Além da teoria sobre circuitos elétricos, filtros, medidas etc., que, aliás, é muito valiosa e extensa, um grande aliado na solução de problemas práticos, é a utilização de algum tipo de simulador. Nesse sentido, foi utilizado o simulador *Micro-Cap 7.0*. Na figura 3.16 é mostrado a montagem dos componentes do circuito oscilador, por meio deste simulador.

Figura 3.16 – Montagem do circuito oscilador - *micro-cap 7.0*.

Figura 3.17 – Resposta do transiente gerado pelo simulador.

Por meio da análise do transiente, figura 3.17, foi possível realizar alguns ajustes nos componentes do oscilador, assim como melhorar a performance do equipamento com um todo. Embora seja indiscutível o auxílio de simuladores, mas o que ainda prevalece é o esforço contínuo de alcançar os objetivos, ou seja, muito trabalho no laboratório.

3.6 – Sistema de Refrigeração da Válvula

A válvula 3CX15,000A3 deve apresentar um sistema de refrigeração, por meio de um fluxo intenso e contínuo de ar, para manter suas estruturas internas abaixo de 250°C. Na figura 3.18 é apresentado o equipamento responsável por seu resfriamento, que consiste de uma bomba de ar de 0,25 CV.

O acionamento desse fluxo de ar não deve ser interrompido em hipótese alguma, para tanto, foi criado um sistema de “escotilha”, que é suspensa pelo intenso fluxo de ar, e ligada a uma botoeira, que quando o fluxo é interrompido, o equipamento como um todo é automaticamente desligado, figura 3.19.

Figura 3.18 – Sistema de refrigeração da válvula.

Figura 3.19 – Detalhe do sistema de segurança, “escotilha”.

3.7 – Construção da Tocha Indutiva

A tocha indutiva consiste de três tubos de quartzo concêntricos, com diâmetros 6, 14, e 18 mm, figuras 3.20 e 3.21, envolta por uma bobina de cobre de três espiras, figura 3.22.

Figura 3.20 – Componentes de uma tocha indutiva (OZONO, et al., 2007).

Figura 3.21 – Tocha montada sobre uma estrutura de PVC (OZONO, et al., 2007).

Figura 3.22 – Tubo de quartzo e a bobina com três espiras.

O tubo externo é montado numa ponta isolante de PVC que é rosqueada em um tubo intermediário de aço inox. A região frontal da saída de fluxo de gás tem um espaço de 18 mm por 30 mm de comprimento envolvida por uma bobina de cobre de 3 espiras de 30 mm de diâmetro, tubulação de 5 mm de diâmetro e hélice esquerda para o lado da saída.

No espaço onde é formado o corpo do plasma é previsto a refrigeração da bobina, como será descrito no item 3.7.1, para dissipação de calor. Através da estrutura central do corpo de aço inox é montado com um terceiro tubo de quartzo, para a entrada de reagentes, por arraste do fluxo de gás. Vale a pena ressaltar ainda que, o fluxo de gás, responsável pela manutenção do plasma, referente aos tubos de quartzo externo e intermediário, são lançados tangencialmente, afim de produzir um vórtice, sendo conhecido como *vórtice de Reed*. Este efeito produz uma sucção fazendo com que a borda do plasma libere energia para o núcleo otimizando a ionização. O efeito estabiliza e intensifica o plasma como também isola termicamente do meio ambiente.

3.7.1 – Sistema de Refrigeração da Bobina da Tocha

Além da refrigeração da válvula, a tocha indutiva conta também com um sistema de refrigeração, devido as elevadas temperaturas alcançada pela bobina, sendo esta responsável pela manutenção do plasma, na saída da tocha. Na figura 3.23 é mostrado o esquema do sistema de refrigeração, que é composto por mangueiras, bomba d'água, radiador, reservatório de água e ventoinha. Esse acoplamento entre a mangueira e a bobina só é possível uma vez que a bobina, responsável pela emissão de RF, é constituída de um tubo de cobre, por onde circula água, por meio de uma bomba d'água de 0,5 HP de potência e carga máxima de 40 ℓ/min , juntamente com um radiador de carro, e um sistema de ventoinha para trocar calor entre o recipiente contendo água e a bobina.

Figura 3.23 – Sistema de refrigeração da bobina.

3.8 – Construção da bobina de Tesla - Faiscador

Os átomos e moléculas do plasma de uma tocha indutiva são difíceis de serem ionizados necessitando de uma centelha para iniciar a descarga. Pela agilidade no projeto, foi escolhido uma bobina de Tesla, a mesma utilizada em automóveis, pela facilidade de obtenção. Além da bobina de Tesla, alguns componentes de fácil acesso também foram utilizados, como: transformador, diodos, capacitor, resistor, afim de obter o circuito de comando da bobina.

A carga dos capacitores é obtida por meio de um transformador 110-260 Volts de dois *taps*, uma para saída de 260 Volts e outra de 6,4 Volts para o comando do gatilho, conforme apresentado na figura 3.24.

Figura 3.24 – Circuito de comando da bobina de tesla.

Como foi exposto, o circuito de comando da bobina é bastante simples, embora seja ressaltado a importância de realizar uma blindagem do mesmo a fim de evitar o vazamento de RF proveniente do oscilador (RAMO, et al., 1994; COLLIN, 1992), que acarretaria a queima do transformador e outros componentes do circuito, como diodos ou mesmo o transistor. A figura 3.25 apresenta a blindagem do circuito completo juntamente com a bobina de Tesla. Para tanto foram utilizadas chapas de alumínio de 5 mm de espessura, afim de anular possíveis efeitos do RF.

Figura 3.25 – Blindagem completa com chapas de alumínio.

3.9 – Estrutura final e alojamento dos componentes

A estrutura onde se encontra os componentes eletrônicos, a própria tocha, os sistemas de refrigeração, foram todos montados na oficina mecânica do IFUSP. Nas figuras 3.26, 3.27, 3.28, são apresentados o conjunto já montado.

Figura 3.26 – Vista do gabinete principal (OZONO, et al., 2007).

Figura 3.27 – Vista lateral do gabinete (OZONO, et al., 2007).

Figura 3.28 – Vista do conjunto montado (OZONO, et al., 2007).

3.10 – Espectrômetro óptico

Como descrito, o objetivo do trabalho, além da construção da tocha e demais sistemas envolvidos, consiste em aplicar a energia do plasma para atomização (decomposição em átomos) das substâncias, com a finalidade de realizar análises em amostras.

A espectroscopia de emissão atômica AES (*Atomic Emission Spectroscopy*) utiliza a medição da emissão óptica de átomos excitados para determinar a concentração da substância a ser analisada. Os átomos do analito na solução são aspirados até a região de observação, seção 2.5, figura 2.11, onde são dissolvidos, vaporizados e atomizados pelo plasma. Esta fonte de atomização, por apresentar altas temperaturas, fornece energia suficiente para promover os átomos a altos níveis de energia. Os átomos voltam a níveis de energia mais baixos emitindo luz, que será decomposta por meio de uma rede de difração. As medidas relacionadas ao comprimento de onda, das amostras atomizadas, foram obtidas através do espectrômetro óptico, figura 3.29, da *OCEAN OPTICS*®, modelo USB4000, e os resultados divulgados no capítulo 4, seção 4.7.1, desta dissertação. O sistema consiste de uma fibra óptica acoplada ao espectrômetro, com as seguintes características: amplitude de detecção - 200 a 1100nm; resolução óptica 0,1 a 10nm; tempo de integração - 3,8 ms a 10 segundos, e distância focal – 42mm de entrada, e um *software*, responsável pela aquisição dos dados.

Figura 3.29 – Espectrômetro utilizado.

Os principais componentes internos do espectrômetro utilizado neste trabalho estão representados na figura 3.30.

Figura 3.30 – Diagrama interno do espectrômetro (Ocean Optics, 2012).

Capítulo 4

4 – Resultados e Discussões

Neste capítulo, são apresentados os resultados experimentais desde o desempenho da fonte retificadora até a tocha com e sem plasma, além dos resultados envolvendo espectrometria óptica de amostras líquidas e sólidas. O estudo detalhado para se obter RF requer além de paciência uma pitada de “intuição”. Há muitos fatores que interferem intimamente na construção de um oscilador, como o comprimento dos condutores utilizados, blindagem adequada dos componentes e do faiscador, sendo este responsável pela ignição do plasma, além das próprias dificuldades técnicas, sendo estas, a mais fácil de encontrar solução.

4.1 – Análise do desempenho e medidas do equipamento

Os dados apresentados nos testes iniciais foram realizados com a finalização do equipamento, sem os devidos acertos e calibragem de alguns componentes, como bobina utilizada no casador de impedância, os filtros de passa-baixas e o ajuste do capacitor variável. Adiante serão mostrados outros resultados bem mais promissores.

Na obtenção dos dados foi utilizado um osciloscópio Tektronix TDS 220 juntamente com uma ponta de prova Tektronix P6015A 1000X, por se tratarem de valores elevados de tensão.

Com relação ao osciloscópio foram observadas as leituras da tensão RMS e pico a pico, além da frequência. É visível um distanciamento entre as tensões da fonte retificadora, do casador de impedância e da tocha. Embora essa discrepância exista, ela está de acordo com a teoria, uma vez que as perdas são eminentes. A análise mais apurada depende de uma série de ajustes.

Foi adequado primeiramente o valor da frequência, estipulada em 13,56 MHz. Para tanto foram realizados vários testes, sem se preocupar com o rendimento propriamente da máquina como um todo. O êxito do valor preciso da frequência consiste na combinação do circuito oscilador, que é composto basicamente de capacitor e indutor. É claro que os valores de frequência, a partir desse circuito, é previsto na literatura, mas o ajuste final com o equipamento em funcionamento requer alguns esforços. Para tanto, por uma disponibilidade de projeto, o tamanho do indutor, assim como o número de espiras foram trocados diversas vezes até ser conseguida a combinação desejada. Os dados da tabela 4.1 foram obtidos a partir da variação dos valores de entrada do auto-transformador, ajustados inicialmente em 40V até 120V. Foram realizadas medidas em três partes distintas do equipamento: na fonte retificadora, no casador de impedância e na tocha.

Tabela 4.1 – Variação dos valores do auto-transformador, medidas na fonte, casador e tocha.

Auto-Transf.(V)	40	60	80	100	120	
PP (V)	140	160	140	140	140	Fonte
RMS (V)	1200	1800	2380	2980	3560	
PP (V)	250	360	480	580	590	Casador
RMS (V)	400	580	680	830	790	
PP (V)	260	380	470	504	540	Tocha
RMS (V)	76	117	148	165	180	
f (MHz)	13,26	13,33	13,33	13,26	13,25	

Para facilitar a leitura das tabelas, à partir de seus dados, são exibidos também gráficos com valores apenas da tensão RMS, na fonte retificadora, no casador de impedância e na tocha, em função dos valores da tensão de entrada, por uma questão de simplicidade. O gráfico da figura 4.1 faz parte de uma sequência de duas etapas, ou seja: da finalização do equipamento, sem os devidos ajustes, apenas havendo a preocupação em acertar a frequência e, com ajustes mais precisos, como, redução no comprimento de alguns condutores, blindagem da válvula, adequado acoplamento entre o casador de impedância e a tocha, a fim de obter maior rendimento.

Figura 4.1 – Comparação das tensões RMS, na tocha, casador e fonte retificadora, conforme dados da tabela 4.1.

A fim de maximizar os valores entre a fonte retificadora e o casador de impedância, foram feitos alguns ajustes para melhorar os resultados. A partir de novos testes e experimentos, foi possível melhorar a entrega de energia entre o casador de impedância e a tocha, é o que mostra a tabela 4.2 e o respectivo gráfico da figura 4.2 a seguir.

Tabela 4.2 – Variação dos valores do auto-transformador, medidas na fonte, casador e tocha.

Auto-Transf.(V)	40	60	80	100	120	
PP (V)	16	120	120	140	120	Fonte
RMS (V)	867	1380	1790	2220	2610	
PP (V)	352	452	504	576	620	Casador
RMS (V)	334	406	440	478	490	
f (MHz)	13.81	13,81	13,87	13,77	13,85	
PP (V)	648	864	1150	1240	1360	Tocha
RMS (V)	357	472	632	616	661	
f (MHz)	13,77	13,76	13,77	13,85	13,81

Figura 4.2 – Comparação das tensões RMS, na tocha, casador e fonte retificadora, conforme dados da tabela 4.2.

Comparando as figuras 4.1 e 4.2 é notado valores RMS das tensões mais elevados na tocha, além de uma maior proximidade desses valores entre o casador de impedância e a tocha, ou seja, a entrega de energia está tendo um aproveitamento mais satisfatório que anteriormente.

Quando efetuados os ajustes no capacitor variável, a fim de obter maiores tensões, foi observada instabilidade no sinal, dificultando a geração de plasma. As figuras 4.3 e 4.4 extraídas do osciloscópio revelam um sinal estável e contínuo ideal para manter o plasma no interior da tocha. A obtenção do sinal na figura 4.3 foi conseguida através da alteração do período do osciloscópio para valores iguais ou menores do que 50 μ s, já na figura 4.4, se trata da mesma resposta, mas com valores do período superiores a 50 μ s.

Figura 4.3 – Sinal estável, observado através do osciloscópio.

Figura 4.4 – Sinal estável, obtido através do osciloscópio.

A figura 4.5, obtida de forma similar à figura 4.3, mas com alterações no capacitor variável, revela descontinuidade na formação do sinal, embora o valor pico a pico 2,16 kV e RMS 773 V sejam bastante superiores se comparados com os valores anteriores, a tocha não consegue manter o plasma, nem mesmo fazer com que haja ignição do mesmo através do faiscador.

Figura 4.5 – Descontinuidade no sinal, observado através do osciloscópio.

4.2 – Resultados obtidos com a tocha em funcionamento

Os valores da vazão de gás correspondem uma pressão no cilindro de 1bar e fluxo externo na tocha de 25 L/min, e interno de 1L/min, ajustados por intermédio de dois rotâmetros *Dwyer*, com erro de 0,5 L/min para o fluxo externo e de 0,025 L/min para o fluxo interno, conectados antes da tocha, que permitem regular os fluxos de argônio. Poderia ser utilizado como gás de trabalho, por exemplo, o nitrogênio, embora por facilidade do projeto e agilidade na ignição do plasma, figura 4.6, foi escolhido o argônio.

Figura 4.6 – Tocha em funcionamento.

A tocha com plasma cria uma variação de tensão, ou seja, uma queda de aproximadamente 8% no seu valor pico a pico, se comparado com a tocha sem plasma. Consequentemente, o mesmo se dá para a potência com uma margem de queda mais expressiva, seção 4.4, figuras 4.14 a 4.19. Para finalizar as medidas, foram comparadas novamente as duas situações, com o auto-transformador em 120V. A tocha com plasma apresentou os seguintes valores: 1,247 kV pico a pico e RMS 583V contra 1,360 kV pico a pico e 634 V RMS somente com a tocha sem plasma; esses dados correspondem, devido há pequenas flutuações, a média aritmética de 12 valores sucessivos tomados em intervalos iguais de aproximadamente 30 segundos, utilizando os mesmos equipamentos de medição.

A presença do plasma faz uma pequena diminuição na queda de tensão, tanto pico a pico, como consequentemente RMS. No gráfico da figura 4.7 é apresentada a comparação, entre valores pico a pico, para tensões do auto-transforador 100 V e 120 V, na tocha com plasma e sem plasma.

Figura 4.7 – Comparação das tensões pico a pico da tocha com e sem plasma.

4.3 – Medição de Potência

Uma questão extremamente importante é a obtenção da potência de uma tocha indutiva. Não se trata de uma medição trivial, embora as dificuldades tenham sido vencidas, é preciso à análise minuciosa dos resultados. Primeiro, com o auxílio de uma bobina Rogovsky, ou *Pearson Current monitor*, figura 4.8, foi possível determinar a corrente através da bobina da tocha, e com o auxílio de um osciloscópio de dois canais, modelo MO-1150D Minipa, realizar a medição correspondente da tensão, com o auxílio de uma ponta de prova Tektronix 1000X. A partir das medidas obtidas, é necessário averiguar ainda o ângulo de defasagem entre tensão e corrente, que é feito em princípio, pela própria tela do osciloscópio, uma vez que a potência será dada pelo produto das duas grandezas, tensão e corrente, vezes o cosseno do ângulo citado. (RHEA, 1997)

Figura 4.8 – Monitor de corrente *Pearson*, utilizado na medição de corrente.

4.3.1 – Medição de Potência – *Pearson Current Monitor*

Na sequência de figuras a seguir, são apresentados os dados obtidos a partir do monitor de corrente e da ponta de prova, como descrito acima. No caso da corrente, a leitura é feita através do osciloscópio, uma vez que o monitor de corrente é calibrado para 0,5 V por ampère. É importante ressaltar ainda, que os valores de entrada do auto-transformador foram posicionados entre 100 V a 140 V, sem plasma e com plasma, com o propósito de avaliar o comportamento da potência. Outra medida importante, foi realizada com o auto-transformador na posição 80 V, na qual não foi possível a obtenção de plasma. Foi possível obter plasma, apenas com tensões superiores, ou seja, a partir de 100 V (no auto-transformador).

A figura 4.9, foi obtida com o auto-transformador em 100 V, sem produção de plasma. Nestas condições, a potência estava próxima de 2380 W, uma vez que o ângulo de defasagem estava em torno de $54,2^\circ$ correspondendo a um período de 11ns.

Figura 4.9 – Tocha sem plasma – auto-transformador 100 V, potência 2380 W.

Figura 4.10 – Detalhe da figura 4.9, defasagem para um período de 11ns.

A figura 4.11, foi obtida com o auto-transformador em 100 V, com produção de plasma. Nesta situação, o ângulo de defasagem entre tensão e corrente, corresponde a 49.3° , ou ainda, um período de 10 ns. Nestas condições, a potência estava próxima de 2230 W.

Figura 4.11 – Tocha com plasma – auto-transformador 100V, potência 2230W.

Figura 4.12 – Detalhe da figura 4.11, defasagem para um período de 10ns.

Os resultados expostos confirmam uma frequência bastante estável, além de valores de tensão pico-a-pico e RMS, bastante próximos, se comparados com os dados anteriores, feitos por outros equipamentos de medição.

Os resultados relacionados com a defasagem entre tensão e corrente não se mostraram completamente satisfatórios, uma vez que pequenas alterações no período implicaram diferenças significativamente expressivas para os valores do cosseno do ângulo. Uma das causas imediatas residiu nas fotografias obtidas da tela do osciloscópio, como mostradas acima, pois apresentaram alguma distorção, e as medidas feitas após algum tratamento no *Paint* sofriam ligeiras contribuições na propagação dos erros, que resultavam em medidas entre 10 e 13ns, nesse caso um ângulo correspondente a $48,6^\circ$ e $63,2^\circ$, e valores de cosseno entre 0,66 e 0,45, respectivamente.

Com a finalidade de obter resultados que sejam reprodutíveis, novos procedimentos foram realizados, com outros instrumentos de medição, para confirmação das medidas. Para tanto foi utilizado um osciloscópio que determinasse a defasagem entre tensão e corrente, para se obter valores da potência mais confiáveis.

4.4 – Análise dos Resultados

Os resultados das medidas, obtidos até aqui, são coerentes, uma vez que foram realizados em um longo período, ou seja, aproximadamente um ano, com bastante reprodutibilidade, mostrando pequenas flutuações. Uma dessas flutuações se refere à máquina em funcionamento inicial, ou seja, as medidas realizadas mostram valores de tensão e corrente superiores, se comparadas com o equipamento ligado há algumas horas. Essa queda no rendimento se deve ao aquecimento inerente de alguns componentes, e da própria fiação, dos cabos coaxiais entre outros. O que é muito bom ressaltar, que a frequência, em qualquer momento, não foi alterada significativamente, ou seja, se mostrou bastante estável, em torno de 13,7 MHz, ou ainda, variando apenas 1% do desejado.

Com objetivo de realizar uma análise mais apurada dos resultados, foi utilizado um osciloscópio de dois canais, modelo *Agilent Technologies DSO5052A Oscilloscope 500 MHz*, onde foi possível não somente realizar as medidas como verificar a defasagem precisa entre tensão e corrente, para obtenção do valor da potência. A sequência de figuras a seguir, foram todas realizadas com este osciloscópio, alterando os valores de tensão de entrada, com e sem produção de plasma; além dos valores de tensão, corrente e defasagem, embaixo de cada figura será também adicionado o valor da potência, calculada a partir do produto tensão corrente e ângulo de defasagem como descrito anteriormente.

Figura 4.13 – Auto-Transformado 80 V, Tocha sem plasma, potência: 928 W.

Com relação à figura 4.13, não foi possível produção de plasma com o auto-transformador posicionado em 80 V, ou seja, com potência de saída inferior à 1000 W. As outras figuras a seguir, são bem mais realistas com relação aos valores de potência, uma vez que foi possível determinar com precisão o ângulo de defasagem entre tensão e corrente graças à utilização deste novo osciloscópio. Os valores das potências seguem o mesmo raciocínio, como descrito anteriormente.

Figura 4.14 – Auto-Transformado 100 V, Tocha sem plasma, potência: 1417 W.

Figura 4.15 – Auto-Transformado 100 V, Tocha com plasma, potência: 1165 W.

Figura 4.16 – Auto-Transformado 120 V, Tocha sem plasma, potência: 1407 W.

Figura 4.17 – Auto-Transformado 120 V, Tocha com plasma, potência: 1131 W.

Figura 4.18 – Auto-Transformado 140 V, Tocha sem plasma, potência: 1385 W.

Figura 4.19 – Auto-Transformado 140 V, Tocha com plasma, potência: 1305 W.

A sequência de figuras, de 4.14 a 4.19, podem ser resumidas conforme apresentado na tabela 4.3, onde é possível observar uma acentuada queda de potência quanto à presença de plasma. Essa observação já consta na seção 4.2, verificada também na figura 4.7. Ainda com relação à tabela 4.3, é observada uma redução no valor da potência, em média 200 W, no caso da tocha acesa, em decorrência à entrega de entalpia ao sistema.

Tabela 4.3 – Resumo dos dados referentes às figuras 4.14 a 4.19.

Auto-transformador (V)	Tocha – Acesa	Potência (W)
100	não	1417
100	sim	1165
120	não	1407
120	sim	1131
140	não	1385
140	Sim	1305

Nas figuras 4.20 a e b, é ilustrado a influência da potência na obtenção do plasma, para valores de potência fornecida à tocha de 1165 W e 1305 W respectivamente.

Figuras 4.20 a e b – Influência da potência.

A partir do funcionamento completo dos sistemas elétricos e auxiliares, como refrigeração da tocha, válvula, assim como outros sistemas complementares, conforme discutido no capítulo 3, a tocha de plasma é então utilizada como fonte de energia, em conjunto com espectrômetro, para análises de substâncias, figura 4.21.

Figura 4.21 – Esboço de um ICP – AES.

Na figura 4.22, é mostrado o detalhe da figura 4.21, com a distribuição de temperaturas, em Kelvin, no plasma. O passo seguinte foi a calibração do espectrômetro para obtenção de dados confiáveis.

Figura 4.22 – Detalhe da figura 4.21.

4.5 – Calibração do espectrômetro

A calibração do espectrômetro *Ocean Optics* USB 4000 foi necessária a fim de garantir confiabilidade nas medidas. Para este propósito, os valores obtidos pelo espectrômetro, a partir das linhas geradas pela emissão de uma lâmpada de mercúrio, assinaladas pelo fabricante, *MERCURY EMISSION, DK-U Spectrophotometer*, foram comparadas em quatro pontos do espectro, conforme mostrado na figura 4.23.

Figura 4.23 – Espectro gerado por lâmpada de mercúrio.

Os dados obtidos na figura 4.23, foram tratados pelo *software Origin 8.0*, utilizando a função Gauss, figura 4.24, conforme seção 2.6, para obtenção dos valores de pico. A sequência a seguir, mostra os passos realizados pelo programa.

Figura 4.24 – Procedimento utilizado pelo software *Origin 8*.

É preciso selecionar e ampliar os picos desejados, demarcar seus extremos, a fim de uma completa análise, figura 4.25.

Figura 4.25 – Seleção e ampliação de um pico.

Como resultado, tabela 4.4, o programa calcula o valor de pico, correspondente à variável **xc**, além da largura a meia altura, simbolizado por **w**, sendo este também um parâmetro importante na determinação das incertezas (LICHTEN, 1988).

Tabela 4.4 – Resultado gerado pelo software.

Equation		$y=y0 + (A/(w*\sqrt{PI/2}))*\exp(-2*((x-xc)/w)^2)$	
Adj. R-Square		0,98054	
		Value	Standard Error
B	y0	2279,66077	641,88866
B	xc	436,06334	0,01551
B	w	0,97177	0,03499
B	A	65634,89691	2455,84126
B	sigma	0,48589	
B	FWHM	1,14417	
B	Height	53890,38509	

A partir dos dados obtidos pelo programa e os valores correspondentes as linhas espectrais da lâmpada de mercúrio, tabela 4.5, fornecidos pelo fabricante, é observado um desvio médio gerado pelo espectrômetro, de 0,25 nm no comprimento de onda. É evidente que a influência do aparelho neste caso é pequena, mas não desprezível, uma vez que, há linhas espectrais de elementos diferentes muito próximas.

Tabela 4.5 – Comparação entre os dados do programa e as linhas espectrais (nm).

<i>Origin</i>	Linhas Hg (UVP, 1997)	Desvio
365,38	365,02	0,36
404,89	404,66	0,23
436,06	435,84	0,22
546,27	546,07	0,20

Esses dados, assim como o procedimento descrito acima, são relevantes nas próximas análises, uma vez que serão considerados.

4.6 – Posicionamento da fibra óptica

O posicionamento da fibra óptica é outro elemento bastante importante na análise dos espectros, de acordo com seção 2.5. A melhor posição encontrada foi manter a fibra 20 mm acima da última espira da bobina da tocha. Segundo (LAJUNEN, 1992), nessa região se concentram as maiores temperaturas, portanto, maior a população de átomos excitados.

4.7 – Análise espectrométrica – Argônio

A sequência de espectros a seguir, corresponde ao plasma de argônio. Foi necessário um cuidadoso tratamento desses dados, obtidos por meio de um espectrômetro *Ocean optics*, e analisados pelo *software origin 8*, como descrito na seção anterior. Na figura 4.26, o espectro não recebeu nenhum tratamento de dados.

Figura 4.26 – Espectro do argônio.

Para um melhor estudo dos dados, os picos foram ampliados, figura 4.27, a fim de melhorar a visualização, e estabelecer os picos que foram minuciosamente analisados. A sequência de figuras 4.28, 4.29 e 4.30, mostram os passos utilizados até a obtenção dos comprimentos de onda, que foram comparados com a tabela de espectros, conforme referência (NIST, 2010).

Figura 4.27 – Detalhe da figura 4.26, ampliação dos picos.

Figura 4.28 – Detalhe da figura 4.27. **Figura 4.29 – Detalhe da figura 4.28.**

Figura 4.30 – Detalhe da figura 4.29.

Após o tratamento dos dados, como descrito e ilustrado anteriormente, seção 4.7, este último espectro, figura 4.30, com os valores dos comprimentos de onda, apresenta dois importantes picos, correspondente ao argônio, em seu primeiro potencial de ionização. É importante definir outros picos, a fim de que análises posteriores não interfiram com outros elementos que serão estudados. Este mapeamento dos picos de argônio é necessário devido a pequenas flutuações no plasma (LAJUNEN, 1992). Após o estudo dos outros picos, figura 4.31, foi possível obter outros valores do comprimento de onda, relacionado com o argônio.

Figura 4.31 – Espectro do Argônio, comparado conforme referência (NIST, 2010).

Para analisar substâncias líquidas foi realizada uma série de testes, figura 4.32; a solução a ser analisada foi introduzida no tubo central da tocha de plasma, por meio de um borbulhador.

A partir da solução aço inoxidável de um ácido clorídrico concentrado, com ácido nítrico concentrado e água, tabela 4.6, preparada pelo IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas foi possível verificar a validade da técnica aqui desenvolvida. Vale ressaltar, que os dados apresentados nesta tabela, foram obtidos por um *ICP* calibrado disponível no IPT.

Foi possível testar a eficácia da tocha, assim como a análise dos dados, o que é apresentado nas próximas figuras.

Neste processo foi utilizado um borbulhador como nebulizador da solução, sendo este, acoplado no tubo central da tocha; a solução foi arrastada por um fluxo de argônio para o interior do plasma, onde os processos de atomização ocorrem.

Figura 4.32 – Borbulhador utilizado como nebulizador da solução.

Tabela 4.6 – Solução de aço inox preparada pelo IPT.

ipt
INSTITUTO DE
PESQUISAS
TECNOLOGICAS

PLANILHA DE CÁLCULO PARA ICP/ AA

CMQ-LAQ-PC-ICP/AA-01
Rev. 2 - 20.07.2011
Aprovação: CMQ/LAQ/ICP-AA

Cliente: LCP				Procedimento: CMQ-LAQ-PE-QI-016							
(X) Espectrometria de plasma:				() Espectrofotometria de Absorção Atômica							
Executor: Josi/ Sivia				Material: Aço Inox				Data:30-08-11			

Nº LAQ		Elementos								
IPT-24A		Cu	Cr	Mn	Mo	Ni	P	Si		
Leitura-1	mg/L	0,3204	16,1812	17,0829	25,5647	11,7312	0,2676	5,4816		
Leitura-2	mg/L	0,3271	16,1365	17,1610	25,5653	11,9694	0,4025	5,4681		
Leitura-3	mg/L	0,3209	16,1358	17,1826	25,5359	11,6880	0,3482	5,4250		
Matriz Fortificada	mg/L									
Bco Regentes	mg/L	0,0000	0,0000	0,0646	0,2527	0,0592	0,0000	0,2916		
massa -1	g	0,2508	0,2508	0,2508	0,2508	0,2508	0,2508	0,2508		
massa -2	g	0,2540	0,2540	0,2540	0,2540	0,2540	0,2540	0,2540		
massa -3	g	0,2506	0,2506	0,2506	0,2506	0,2506	0,2506	0,2506		

Taxa de recuperação	%	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Fator de óxido		1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Media	mg/kg	3205	160363,6	16956,1	25122,6	116528,3	336,6	5129,6	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Incerteza		33	3337,6	310,6	449,1	1560,4	162,3	99,2	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!

IPT- 24 A		Cu	Cr	Mn	Mo	Ni	P	Si			
Média	(%)	0,320	16,036	1,696	2,5	11,7	0,0337	0,5130	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
Incerteza	(%)	0,003	0,334	0,031	0,0	0,2	0,0162	0,0099	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!

4.7.1 – Análise espectrométrica – Solução de Aço Inoxidável

Os espectros a seguir, foram obtidos de forma similar, seguindo os mesmos procedimentos que os espectros de argônio, ou seja, ocorreu o tratamento dos dados, a fim de eliminar possíveis erros. Nesse caso, o tempo de aquisição do espectrômetro foi ajustado para dois tempos distintos, 100 milissegundos, figura 4.33, e 450 milissegundos, figura 4.34. Tal procedimento se justifica, uma vez que, alguns elementos da solução se apresentavam em baixas concentrações, necessitando de um tempo maior na coleta dos dados. É perceptível na figura 4.34, que os picos entre os comprimentos de onda, 300 e 450 nm, começam a aparecer.

Figura 4.33 – Tempo de aquisição: 100 ms.

Um cuidado que se deve ter, na análise de dados, é a eliminação dos pontos de saturação, figura 4.34. As figuras 4.35 a 4.37 indicam a sequência de seleção dos picos, até a obtenção dos comprimentos de onda.

Figura 4.34 – Tempo de aquisição: 450 ms.

Figura 4.35 – Detalhe da figura 4.34.

Figura 4.36 – Picos do cobre, níquel e cromo. **Figura 4.37 – Detalhe da figura anterior com a presença do Mn.**

Como descrito na seção 4.7, o surgimento dos picos de argônio seriam inevitáveis, figura 4.38. Há picos de outros elementos, tabela 4.5, mascarados pelo espectro do argônio, figura 4.39. Já na figura 4.40, é destacado a presença do silício e do fósforo. Vale ressaltar que os elementos referentes à solução, foram obtidos como subtração dos picos de argônio.

Figura 4.38 – Picos do argônio.

Figura 4.39 – Detalhe da figura anterior com a presença do Mo.

Figura 4.40 – Detalhe da figura anterior com a presença do Si e P.

Comparando os resultados, e levando em conta possíveis flutuações, verifica-se um perfeito casamento entre os picos encontrados nos espectros e a solução de aço inox, mais uma vez, confirmando que os testes são válidos também para líquidos. Para testar a eficácia do equipamento, foi decidido trabalhar também com amostras sólidas.

Tabela 4.7 – Solução padrão de aço inox. Comprimentos de onda comparados com a referência (NIST, 2010).

Comprimento de onda – nm (NIST, 2010)	Comprimento de onda – nm	Elementos
309.399	309.39	Cu
336.789	336.73	Ni
357.480	357.48	Cr
380.672	380.60	Mn
794.4001	794.40	Si
827.8058	827.80	P
750.447	750.44	Mo

Diante dos valores obtidos pelo IPT, tabela 4.6 e os resultados calculados pela fração de ionização, tabela 4.8, é observado uma proximidade dos valores em % para os elementos: Mo, Cu, Mn e Si, ou ainda uma variação de 5 % dos valores esperados; já para os elementos Ni, Cr e P, a discrepância nos valores consiste na exata determinação de um pico preferencial, sem interferências, como descrito acima. Como esta escolha está associada a refinamentos computacionais, as mesmas foram em princípio deixadas como sugestões para trabalhos futuros. A tabela 4.9 sintetiza os resultados obtidos.

Tabela 4.9 – Comparação quantitativa dos resultados da solução de aço inox.

IPT-24 A	Cu	Cr	Mn	Mo	Ni	P	Si
Média (%)	0,320	16,036	1,696	2,5	11,7	0,0337	0,5130
Valores calculados	0,31	13,75	1,81	2,46	5,56	0,001	0,58

4.8 – Análise espectrométrica – Alumínio

Por fim, foram analisados eletrodos consumíveis sólidos, para comprovar de fato a energia e a estabilidade da tocha de plasma, assim como suas amplas aplicações. Foram utilizados sobras de alumínio e cobre usados comercialmente. Na figura 4.41, é apresentada a montagem do fio de alumínio, que foi analisado, disposto espiralado sobre o capilar de vidro.

Figura 4.41 – Amostra de alumínio, enrolado em um capilar.

Na figura 4.42 é apresentada a montagem do fio de alumínio no interior da tocha. Em análise de materiais sólidos, o tubo central da tocha é removido para dar lugar ao capilar contendo a amostra.

Figura 4.42 – Capilar contendo alumínio no interior da tocha.

As próximas figuras correspondem aos espectros do alumínio. Os resultados, referente ao comprimento de onda, conferem com a referência. Além do alumínio, foram encontrados também alguns picos correspondentes ao comprimento de onda do ferro, titânio, e manganês, figura 4.46. Esses resultados também podem ser observados nas tabelas 4.10, 4.13 e 4.14.

Na figura 4.43 é apresentado o espectro do plasma com o eletrodo de alumínio, sem os tratamentos estatísticos. Já nas figuras 4.44, 4.45 e 4.46 estão destacados os valores do comprimento de onda de acordo com a referência (NIST, 2010).

Figura 4.43 – Espectro do alumínio.

Figura 4.44 – Espectro do alumínio.

Figura 4.45 – Espectro do alumínio.

Figure 4.46 – Espectro do Alumínio.

Tabela 4.10 – Dados espectrais do Alumínio conforme referência (NIST, 2010).

Comprimento de onda- nm (NIST,2010)	Comprimento de onda- nm	Elemento
309.271	309.27	Al
260.214	260.20	Mn
239.868	239.12	Ti
247.099	247.62	Ti
336.670	336.62	Fe

4.8.1 – Análise espectrométrica – Cobre

Os espectros a seguir, figuras 4.47 a 4.51, correspondem o plasma com o eletrodo consumível de cobre, de 5 cm de comprimento e 0,5 mm de diâmetro, utilizado comercialmente como condutor elétrico. A disposição do fio de cobre é a mesma montagem do alumínio, seção 4.8. Os resultados do comprimento de onda encontrados, relacionados à ionização dos materiais, conferem com a referência (NIST, 2010).

Figura 4.47 – Espectro do cobre.

Figura 4.48 – Espectro do cobre. **Figura 4.49 – Detalhe da figura 4.48.**

Figura 4.50 – Detalhe da figura 4.48.

Figura 4.51 – Os principais picos e comprimentos de onda do cobre.

Tabela 4.11 – Dados espectrais do cobre conforme referência (NIST,2010).

Comprimento de onda - nm (NIST,2010)	Comprimento de onda - nm	Elemento
261.837	261.80	Cu
282.437	282.75	Cu
368.655	369.27	Cu

4.9 – Comparação por microanálise e difração de raios - X

Além da espectroscopia óptica, foi empregada também a técnica de microanálise por feixe de elétrons e difração de raios-X, a fim de comparar os resultados referentes do fio de cobre e do fio de alumínio. A sequência de figuras e tabelas apresenta uma comparação dos resultados dessas amostras. Os resultados são consistentes com aqueles realizados na seção 4.8 e 4.81. Nas figuras 4.52 e 4.53, estão os resultados referentes à microanálise, do fio de cobre e do fio de alumínio, respectivamente, assim como, nas tabelas 4.12 e 4.13, os resultados quantitativos. Nas figuras 4.54 e 4.55 apresentam através do gráfico de setores a distribuição da composição do fio de alumínio e do fio de cobre. Os resultados da difração de raios-X estão apresentados nas tabelas 4.14 e 4.15, as composições do alumínio e do cobre. Os novos testes para o alumínio indicaram a presença de manganês, ferro e titânio, confirmando os resultados anteriores. No caso do fio de cobre, foi constatada a presença de trioxofluorocromato, resina utilizada na cobertura de condutores, confirmando mais uma vez os resultados anteriores, onde de fato foi utilizado fio de cobre comercial.

Figura 4.52 – Microanálise - cobre.

Tabela 4.12 – Resultados quantitativos – Cobre.

Elemento	Contagem líquida	Peso %	Peso % Erro	Átomo %	Átomo % Erro
Cu	133	100.00	+/-20.30	100.00	+/-20.30
Total		100.00		100.00

Figura 4.53 – Microanálise – Alumínio.

Tabela 4.13 – Resultados quantitativos – Alumínio.

Elemento	Contagem líquida	Peso %	Peso % Erro	Átomo %	Átomo % Erro
Al	179	0.55	+/- 0.08	1.14	+/- 0.16
Mn	415	0.76	+/- 0.11	0.77	+/- 0.11
Fe	52432	98.68	+/- 0.65	98.09	+/- 0.65
Total		100.00		100.00	

Tabela 4.14 – Composição do Alumínio.

Data: 29/08/2012 Hora:14:38:12

Fila:Alumínio

No. Visível	Cód. Ref.	Composto	Fórmula Química	Escala	Cor	Sub-Filas	Sistema Cristalino	Semi Quant. %
1	98-060-6006	Alumínio	Al	10	0,614	Limão =	User In...	Cúbico 37C\Program ...
2	98-004-1503	Titânio	Ti	8	0,610	Água =	User In...	Cúbico 22C\Program ...
3	98-009-9780	Alumineto de Ti	Al Ti	9	0,918	Rosa =	User In...	Tetragonal 41C\Program ...

Tabela 4.15 – Composição do Cobre.

Data: 29/08/2012 Hora: 14:52:49

Fila: Cobre

No. Visível	Cód. Ref.	Composto	Fórmula Química	Escala	Cor	Sub-Filas	Sistema Cristalino	Semi Quant. %
1	98-005-3246	Cobre	Cu	63	0,299	Azul =	User In...	Cúbico 10C\Program ...
2	98-015-8153	Tetrametilm.	C4 H12 Cr1 F1 N...	53	0,849	Limão =	User Or...	Tetragonal 90C\Program ...

Figura 4.54 – Distribuição do Al.

Figura 4.55 – Distribuição do Cu.

Diante das tabelas e gráficos apresentados até aqui, seção 4.9, é possível observar que os dados obtidos através do espectrômetro óptico e aqueles obtidos pela microanálise e difração de Raios-X confirmam a utilização da tocha de plasma também em análises de amostras sólidas; sendo os eletrodos consumíveis de cobre e alumínio utilizados para esta finalidade.

Capítulo 5

5 – Conclusões

O desenvolvimento de uma tocha indutiva de plasma, utilizada como fonte de energia nos processos de atomização de substâncias, foi descrito neste trabalho.

A espectroscopia de emissão atômica (*AES-Atomic Emission Spectroscopy*) é um importante método analítico para determinação de elementos em pequenas quantidades de uma amostra. A emissão pode ser produzida por um arco elétrico, laser ou chama. Atualmente é utilizado o plasma acoplado indutivamente para tal finalidade.

Iniciou-se então, desde o projeto da fonte responsável pela geração de RF, até o desenvolvimento da tocha, que consiste de três tubos de quartzo concêntricos e independentes, cuja finalidade é transportar o gás para produção do plasma, assim como possíveis soluções, por intermédio do tubo de quartzo central, por onde a solução é arrastada pelo argônio, para ser analisada. Os valores relacionados com a frequência do oscilador foram bem sucedidos, ou seja, foram obtidos valores muito próximos ao desejado, em torno de 13,70 MHz. O equipamento como um todo se mostrou bastante resistente; problemas relacionados com o aquecimento e blindagem foram resolvidos.

O circuito utilizado pela bobina tesla, “faiscador”, responsável pela ignição do plasma na tocha, também foi outro sistema desenvolvido neste projeto.

Os resultados obtidos, tanto com relação ao desempenho elétrico, como na própria geração do plasma, apresentam aspectos muito próximos ao da literatura, embora as perdas sejam inevitáveis, foi obtida uma tensão na malha de acoplamento de 620 V, e potência na tocha em torno de 1400 W. Os valores do fluxo de gás de trabalho, no caso o argônio, estavam dentro do esperado, ou seja, fluxo externo na tocha de 25L/min e interno de 0,5L/min, necessário para ignição do plasma.

Além dos sistemas elétricos, o sistema de refrigeração também se mostrou bastante eficiente, tanto no soprador, responsável pela refrigeração da válvula, com seu mecanismo elétrico-mecânico de desligar o equipamento quando houvesse qualquer problema no sistema, uma vez que é de vital importância sua refrigeração, como no sistema de refrigeração da bobina que envolve o tubo de quartzo, onde o aquecimento é bem acentuado nessa região.

Outro ponto positivo é a avaliação do sistema de filtros passa-baixa, necessário para conter possíveis fugas de RF. O equipamento conta com dois mecanismos, um filtro posicionado entre o transformador do filamento e a válvula, e outro entre o transformador principal e a placa da válvula. Além desses, um filtro alojado na linha de energia, que sustenta o equipamento, também foi necessário.

A tocha de plasma, composta por três tubos de quartzo concêntricos, responsável pelo transporte do gás, se mostrou bastante eficiente em seu objetivo, uma vez que responde satisfatoriamente há variações de fluxo de gás, no caso o argônio, atuando de forma independente, tanto para o fluxo interno como o externo, resultando na geração do corpo do plasma.

Com relação aos testes com espectroscopia de emissão, os resultados confirmaram um bom desempenho do equipamento, ou seja, o sistema como um todo gerou energia suficiente no processo de atomização das substâncias, resultando em análises de amostras líquidas e sólidas. O teste com a solução de aço inoxidável, por meio do borbulhador, gerou resultados ao esperado por um *ICP* comercial, uma vez que, foi possível detectar todos os elementos contidos nesta solução, com valores de comprimentos de onda muito próximos ao da referência, embora os resultados quantitativos ainda necessitem de alguns ajustes.

Além de amostras líquidas, o equipamento também foi empregado para análise de amostras sólidas. Para tal finalidade, foram empregados fios de cobre e de alumínio, que, graças à estrutura móvel da tocha, o tubo de quartzo central foi removido dando lugar ao material sólido na forma de fio. Além dos resultados, obtidos via espectrômetro óptico, foram realizadas novas análises, por difração de raios-X e microanálise, confirmando os resultados anteriores. Este bom desempenho se deve à potência transferida do oscilador à tocha, sendo esta, fundamental no processo de atomização de substâncias.

Portanto, pode-se concluir que o equipamento é perfeitamente viável não só para aplicação em *ICP-AES* em análise de amostras sólidas ou líquidas.

5.1 – Sugestões para Trabalhos Futuros

Como apresentado, a independência dos tubos de quartzo que compõe a tocha, viabilizou diversas potencialidades de medidas comparadas ao *ICP-AES* convencional empregado comercialmente. Para a continuidade das investigações presentes neste trabalho, sugere-se o seguinte:

- a) Ajuste do equipamento em 27,12 MHz, para traçar uma comparação entre as análises anteriores, quanto ao surgimento de novas linhas espectrais;
- b) A utilização da tocha na deposição de filmes finos;
- c) Realizar a caracterização do plasma obtido quanto a sua densidade de íons e temperatura eletrônica, parâmetros importantes no projeto de sistemas de plasmas;
- d) Remoção de materiais tóxicos e hospitalares, devido à elevada temperatura alcançada por uma tocha indutiva, de acordo com a literatura, cerca de 10.000 K;
- e) Desenvolvimento computacional, para otimizar os processos de detecção dos elementos presentes na amostra, e escolha do pico preferencial;
- f) Aplicações no desenvolvimento de novos materiais, que abre um leque abrangente de estudos;
- g) Realizar a actinometria do plasma, para separar a flutuação do plasma dos resultados das análises de materiais.

6 – Referências

ALBINSKI, K.; MUSIOL, K.; MIERNIKIEWICZ, A.; LABUZ, S.; MALOTA, M. **The temperature of a plasma used in electrical discharge machining**, Plasma Sources Sci Techn, n.5, p.736-742, 1996.

ALEMANY, C. et al. Refining of metallurgical-grade silicon by inductive plasma, **E-MRS**, Strasbourg, p.41-48, 2002.

BENEDICT, R. R.; Weiner, N. **Industrial electronic circuits and applications**, 2.ed. Michigan: Prentice-Hall, 1965.

BITTENCOURT, J. A. **Fundamentals of plasma physics**, 3ed, São José dos Campos: [s.n.], 2003.

BOULOS, M.I.; FAUCHAIS, P; & PFENDER, E. **Thermal fundamentals and applications**, v.1, Nova York: Plenum, 1994.

BUSSOLINI, M. **Tocha a plasma: Características básicas para projeto e construção**. Tese (Doutorado). 91p. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2000.

CHEN, F. F. **Introduction to plasma physics and controlled fusion**. Nova York: Plenum, 1984.

COLLIN, R E. **Foundations for microwave engineering**, 2ed, New Delhi: MacGraw Hill, 1992.

COTRIM, A.; BITTENCOURT A. M. **Instalações elétricas**, 2ed, New York: McGraw-Hill, 1987.

D'AGOSTINO, R. **Plasma deposition and etching of polymers**. San Diego: Academic Press, 1990.

ECKERT, E.R.G.; PFENDER E. **Advances in plasma heat transfer**. Minnesota: University of Minnesota, 1967.

FELIPINI, C.L. Noções sobre plasma térmico e suas principais aplicações, **Integração**, n. 41, p.147-151, 2005.

- GRIEM, H. R. **Plasma diagnostic**. 2th.ed. New York: McGraw-Hill, 1964.
- HOLLAS, J. MICHAEL. **Modern spectroscopy**, 4th.ed. John Wiley & Sons, p. 66/67, 2004.
- ISOLDI, M.; MANSANO, R. D.; OZONO, E. M. A new approach to the analysis of solid materials. **Revista Ciência e Tecnologia**, São Paulo, v.15, n.27, 2012. **No prelo.**
- KETANI, M. A.; HOYAUX, M. F. **Plasma enginnering**. Londres: London Butterworths, 1973.
- KONG, P. C. AND E. PFENDER. **Plasma synthesis of ceramics** : A review, material processing - theory and practices, Amsterdam: Elsevier, 1992.
- KORNEFF, T. **Introduction to electronic**. New York: Academic Press, 1969.
- LAJUNEN, L.H.J. **Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission**, Royal Society of Chemistry, 1992.
- LAOUILLEAU, L. ; Laroche, G. **Les plasmas dans l'Industrie**, Paris: EDF, Electra, p.320, 1990.
- LICHTEN, W. **Data and error analysis in the introductory physics laboratory**, Allyn and Bacon, p.13 - 17, 1988.
- MAROTTA, A. Determination of axial thermal plasma temperatures without abel inversion, **J. Phys D: Applied Physics**, 27, p.268-272, 1999.
- MOISAN, M.; CALZADA, M. D.; GAMERO, A.; SOLA, A. Experimental investigation and characterization of the departure from local thermodynamic equilibrium along a surface-wave-sustained discharge at atmospheric pressure, **J. Appl. Phys.** v.80, n.1, p. 46-5, 1996.
- MORVAN D.; AMOUROUX J.; MAGNAVAL S.; DRESVIN S. and NGUEN, S.K. **Progress in plasma processing of material**. in:Proc 4th Int Thermal Plasma Processes Conf, Ed P Fauchais, p69-76 ,1997.
- NASCIMENTO, A. P. **Produção de novos filmes para detecção de poluentes**; Dissertação (mestrado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2002.
- NIST. **National Institute of Standards and Technology**, Date created: March 17, 2010, Disponível em <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html> . Acesso em: 20 Jan. 2012.

NOVO, DARCY DOMINGUES. **Eletrônica Aplicada**. São Paulo: Livros técnicos e científicos, 1973.

NOZAKI, T.; OKASAKI, K.. Carbon nanotube syntesis in atmospheric pressure glow discharge:a review. **Plasma proces. polym.** v. 5, p. 300-321, 2008.

Ocean Optics, Disponível em <www.oceanoptics.com> Acesso em: 14 Dez. 2012.

OZONO, EDSON, et al. Minitochas Indutivas para Tratamento Superficial. **Boletim Técnico da Faculdade de Tecnologia de São Paulo**. BT 22, p18-22, 2007.

PELLERIN, S.; K MUSIOL, K.; POKRZYWKA, B.; CHAPELLE,J.; PELLERIN, S.; MUSIOL,K.; POKRZYWKA, B.; CHAPELLE, J. **Laser-assisted diamond deposition in open atmosphere**. UMI, 1996.

PEN-RAY^R RARE GAS LAMP SPECTRA, Date created:1997, Disponível em <www.uvp.com/pdf/spectra.pdf> Acesso em: 10 Dez. 2012.

PEREIRA, G. J.; SILVA, M.L.P.; TAN, I. H.; GOUVEIA, D. Modification of surface properties of alumina by plasma treatment, **J Mat. Chem.** v.1, p.1 - 3, 2000.

PFENDER E.; BOULOS M.; FAUCHAIS P. **Plasma technology metal processing**, 2.ed. J. Feinman, 1987.

PWJM BOUMANS. **Inductively coupled plasma emission spectroscopy**. Part 2, John Wiley & Sons, 1987.

RAMO, S, WHINNERY, J A e DUZER, T V. **Fields and waves in communications Electronics** ;3.ed, Wiley, 1994.

RHEA, RANDALLI W. **Oscillator design and computer simulation**, New York: MacGraw-Hill, 2.ed, 1997.

ROTH, J. R. **Industrial plasma engineering**, v.1: Prinples, Institute of Physics I, Philadelphia: Publishing Bristol, 1995.

RUAS, R. **Influência do material de eletrodo nas características de processos de corrosão por plasma**, Dissertação (Mestrado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Elétrica, 2001.

SANTOS, JOSÉ SOARES DOS; OLIVEIRA, ELIZABETH DE; MASSARO, SÉRGIO. Avaliação da salinização de açudes no semi-árido brasileiro por ICP-AES. **Química Nova**, v.23, n. 4, 2000.

SEABRA, A.C. **Construção e caracterização de um equipamento por plasma e suas aplicações na corrosão SiO₂**. Dissertação (mestrado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Elétrica, 1990.

- SILVA, M.L.P.; TAN, I.H.; GALEAZZO, E. Use of plasma polymerized highly hydrophobic hexamethyldissilazane - HMDS Films for Sensor Development. in: 9th **International Meeting on Chemical Sensor**, 72, 2002.
- SILVA, M.L.P.; DEMARQUETTE, N.R.; TAN, I.H. Use of HMDS- Hexane double layers for obtaining low cost selective membrane. **cellulose**, v.10, p.171-178, 2003.
- ZHU,H; Y. C. L.; PFENDER, E. Radio frequency thermal plasma chemical vapor deposition of superconducting Y1Ba2Cu3O7-x films, **J. Appl. Phys** , v. 69, p.3404 - 3406, 1991.